

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

BLACK BORDERS

- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-329072
(43)Date of publication of application : 27.11.2001

(51)Int.Cl. C08J 5/04
C08J 5/00
C08J 11/10
C08K 7/06
C08L101/16
// G01N 21/65

(21)Application number : 2000-151333 (71)Applicant : TORAY IND INC
(22)Date of filing : 23.05.2000 (72)Inventor : SAWAOKA RYUJI
OHARA HARUO
WADAHARA EISUKE

(54) CARBON FIBER REINFORCED RESIN COMPOSITE, MOLDED ARTICLE, AND METHOD FOR RECOVERY OF CARBON FIBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a carbon fiber reinforced resin composite and a molding material which give a molded article having biodegradability as causing no waste problem and high electroconductivity, thin wall moldability (a flowability at the time of molding) and high mechanical characteristics, and to provide the molded article and a method for the recovery of carbon fibers.

SOLUTION: The carbon fiber-reinforced resin composite comprises a carbon fiber which has a crystal size in the range of 1.4 to 4.5 nm and a resin which has a biodegradability.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Carbon-fiber-reinforced-plastics complex characterized by coming to contain the carbon fiber which is within the limits whose crystal size is 1.4-4.5nm, and the resin which has biodegradability.

[Claim 2] Carbon-fiber-reinforced-plastics complex according to claim 1 whose carbon fiber is what fulfills a following property (A) and/or a following property (B).

(A): The range of the Raman-scattering intensity ratio $Rs1$ should be 0.6-0.93.

(B): The range of the Raman-scattering intensity ratio $Rs2$ should be 0.03-0.72.

(Here, it is referred to as $Rs1=I1/I3$ and $Rs2=I2/I3$.) However, the maximal value of the Raman-scattering reinforcement on the front face of a carbon fiber where $I1$ appears near Raman shift 1360cm^{-1} , the minimal value of the Raman-scattering reinforcement on the front face of a carbon fiber where $I2$ appears near Raman shift 1480cm^{-1} , and $I3$ express the maximal value of the Raman-scattering reinforcement on the front face of a carbon fiber which appears near Raman shift 1580cm^{-1} .

[Claim 3] Carbon-fiber-reinforced-plastics complex according to claim 1 or 2 whose resin which has biodegradability is thermoplastics.

[Claim 4] Mold goods which come to fabricate carbon-fiber-reinforced-plastics complex according to claim 1 to 3.

[Claim 5] The recovery approach of the carbon fiber by removing resin from the carbon-fiber-reinforced-plastics complex which comes to contain a carbon fiber and the resin which has biodegradability, or its mold goods by thermal processing, chemical preparation, and/or biodegradation-processing.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to carbon-fiber-reinforced-plastics complex (a constituent, molding material, etc.) and mold goods. In more detail, it excels in kinetic property and conductivity, and shaping is easy, it decomposes under natural environment and after use is related with mold goods, such as complex, such as a carbon-fiber-reinforced-plastics constituent with few loads to an environment, and a molding material, and a case for electronic equipment which comes to fabricate these. Moreover, this invention relates to the approach of collecting carbon fibers, keeping high the kinetic property and electrical characteristics of a carbon fiber.

[0002]

[Description of the Prior Art] The fiber reinforced composite material which makes a carbon fiber strengthening fiber is excellent in kinetic property, such as rigidity and shock resistance, and is broadly used for various kinds of industrial fields, such as space and the aeronautical-navigation field, the auto industry field, the energy field, the sporting-goods field, and the leisure-goods field. Moreover, since a substrate is conductivity, the carbon fiber is broadly used also in cases for electronic equipment with which electromagnetic wave shielding nature and an antielectricity characteristic are demanded, such as IC tray and a personal computer.

[0003] There are thermosetting resin and thermoplastics in the resin currently used for the matrix resin of a fiber reinforced composite material. Since recycle of the product by melting shaping is possible for especially the fiber reinforced composite material using thermoplastics, attention is attracted. However, when a product is discarded, since the catabolic rate under natural environment is generally extremely slow, even if resin carries out flaking processing, the problem which remains in the earth semipermanently produces it.

[0004] To such a problem, some resin which has biodegradability is developed and attention is attracted in recent years. In the body of an animal, when it biodegrades 100% within one year from several months and is placed all over soil or seawater, under the damp environment, these resin begins decomposition in several weeks, will disappear from about one year in several years, and will have further the property that a decomposition product becomes a carbon dioxide and water harmless to the body. For example, the copolymer of the resin constituent containing starch and polyvinyl alcohol, the resin constituent containing starch and the poly caprolactone, cellulose acetate, the dehydration condensate of 1,4-butanediol and a succinic acid, the poly caprolactone, a hydroxy valeric acid, and hydroxybutyric acid, polylactic acid, etc. are the example.

[0005] Although it is thought that the problem of trash is solvable by using the resin which has such biodegradability as matrix resin, in the case of the composite material which makes a carbon fiber strengthening fiber, many demand characteristics, such as electrical characteristics, such as dynamics properties, such as reinforcement, rigidity, shock resistance, and a fatigue property, and electromagnetic wave shielding nature, conductivity, an antielectricity characteristic, are in very high level. However, when the resin which has such biodegradability is used for matrix resin, it is difficult to realize high kinetic property and electrical characteristics,

and the present condition is lacking in practicality.

[0006] Moreover, melting shaping for the second time is possible for the mold goods using thermoplastics, and they are excellent in the field of recycle. However, if shaping by injection molding etc. is performed again, since a carbon fiber will be cut short, it is difficult to maintain kinetic property equivalent to the first mold goods, and electrical characteristics, and an application is limited. Moreover, resin is removed from mold goods and how to collect and extract and reuse only a carbon fiber is also examined. There is a method of dissolving or decomposing and specifically removing resin to the approach of disassembling and removing resin at an elevated temperature, an acid, alkali, an organic solvent, etc., etc. However, since there is much consumption of energy since an elevated temperature is required for the approach of disassembling resin at an elevated temperature, or the long duration pan of the carbon fiber is carried out to an elevated temperature, the kinetic property of a carbon fiber and electrical characteristics may fall. Moreover, as for the approach using an acid, alkali, an organic solvent, etc., problems, such as processing of waste fluid, remain.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention makes it a technical problem to obtain the carbon-fiber-reinforced-plastics complex (a constituent, molding material, etc.) which realizes outstanding kinetic property and outstanding conductivity, and mold goods while having biodegradability and an environmental load's being small. Moreover, let it be a technical problem to offer the approach of collecting carbon fibers from mold goods, keeping high the kinetic property of a carbon fiber, and electrical characteristics, pressing down consumption of energy few.

[0008]

[Means for Solving the Problem] this invention persons wholeheartedly by combining the carbon fiber which has specific crystal size, and the resin which has biodegradability as a result of examination. The carbon-fiber-reinforced-plastics complex (a constituent, molding material, etc.) with which the mold goods which have biodegradability and have the kinetic property which had few environmental loads and was excellent, and outstanding electrical characteristics are obtained can be offered. Moreover, a header and this invention were completed for the ability of the approach of collecting carbon fibers from the mold goods using biodegradation resin, keeping high the kinetic property of a carbon fiber, and electrical characteristics, pressing down consumption of energy few to be offered.

[0009] In order to solve the above-mentioned technical problem, the carbon-fiber-reinforced-plastics complex of this invention has the next configuration. Namely, carbon-fiber-reinforced-plastics complex characterized by coming to contain the carbon fiber which is within the limits whose crystal size is 1.4-4.5nm, and the resin which has biodegradability.

[0010] Or it is the recovery approach of the carbon fiber by removing resin from the carbon-fiber-reinforced-plastics complex which comes to contain a carbon fiber and the resin which has biodegradability, or its mold goods.

[0011]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of desirable operation of this invention is explained.

[0012] the carbon fiber used by this invention comes out, and is within the limits whose crystal size is 1.4-4.5nm. If crystal size is smaller than 1.4nm, as a result of the conductivity of a carbon fiber falling, the electromagnetic wave shielding nature of mold goods and conductivity will become low. Moreover, since the crystal structure will be in the condition of fully not progressing, dynamics properties originally expected from the carbon fiber, such as **** and flexural strength, fall. As a result of a carbon fiber's becoming is easy to be cut on the other hand when it is injection molding and kneads with a screw etc. since the amount of strains until the elastic modulus of a carbon fiber becomes high and it results in destruction with stress, such as **** and bending, becomes small for example, if 4.5nm is exceeded, the fiber length in mold goods becomes short, and electromagnetic wave shielding nature and an antielectricity characteristic become low. 1.5-3.5nm of crystal sizes of a more desirable carbon fiber is 1.7-2.5nm still more preferably. In addition, although a wide angle X-ray diffraction method is suitable

and a more detailed measuring method is later mentioned as a measuring method of crystal size, it is not limited to these at all.

[0013] Moreover, as for a carbon fiber, it is desirable that it is within the limits whose average (diameter of average fiber) of the diameter of a fiber cross section is 3–15 micrometers. In less than 3 micrometers, it becomes difficult to sink [of the resin to the inside of a carbon fiber bundle] in the diameter of average fiber, and it produces problems, such as being inferior to the dispersibility of the carbon fiber in the inside of mold goods. On the other hand, if the diameter of average fiber exceeds 20 micrometers, it will become difficult to obtain the carbon fiber which is excellent in kinetic property, and the desired reinforcement effectiveness will be hard to be acquired. It is 5–11 micrometers more preferably, and is 6–9 micrometers still more preferably.

[0014] Moreover, as a carbon fiber used by this invention, what fulfills a following property (A) and/or a following property (B) is still more desirable.

[0015] (A): The range of the Raman-scattering intensity ratio $Rs1$ should be 0.6–0.93.

(B): The range of the Raman-scattering intensity ratio $Rs2$ should be 0.03–0.72.

Here, it is $Rs1=I1/I3$ and $Rs2=I2/I3$.

[0016] However, they are the maximal value of the Raman-scattering reinforcement on the front face of a carbon fiber which appears near $I1$:Raman shift 1360cm^{-1} , the minimal value of the Raman-scattering reinforcement on the front face of a carbon fiber which appears near $I2$:Raman shift 1480cm^{-1} , and the maximal value of the Raman-scattering reinforcement on the front face of a carbon fiber which appears near $I3$:Raman shift 1580cm^{-1} .

[0017] In addition, said $I1$ and $I2$, and $I3$ are the things about the Raman-scattering reinforcement after base-line amendment. In the Raman shift range of 600cm^{-1} – 2200cm^{-1} , the above-mentioned base-line amendment carries out straight-line approximation of the base line of a Raman spectrum, and makes distance from the approximation straight line Raman-scattering reinforcement, and the thing of the actuation which amends the inclination of the base line at the time of measurement is said. Moreover, since the wave number (cm^{-1}) of the extremal value of said Raman-scattering reinforcement might be changed about [$\pm 20\text{cm}^{-1}$] one according to the difference of the fine structure of the graphite on the front face of a carbon fiber etc., it used the expression "neighborhood" Becoming.

[0018] When the carbon fiber which has such a property is used, the carbon-fiber-reinforced-plastics complex which has high conductivity, a light-gage moldability (especially fluidity at the time of shaping), and appearance grace specifically can be offered. That is, the carbon fiber which has a specific Raman spectrum has the outstanding effectiveness of being satisfied with coincidence of high conductivity, an above-mentioned light-gage moldability, and above-mentioned appearance grace. Since the selection by said Raman spectrum can be selected that it is simple and correctly, without measuring various properties of a carbon fiber respectively, it is very significant also from a industrial standpoint.

[0019] As for the one requirement for selection, as this carbon fiber, $Rs1$ ($I1$ / $I3$) is 0.6–0.93. Although the conductivity of the carbon fiber itself of the carbon fiber whose $Rs1$ is less than 0.6 is high, a carbon fiber may tend to be cut by kneading with injection molding, and the conductivity of mold goods and a dynamics property may fall. It is good to use preferably 0.66 to 0.9, and the thing which is in the range of 0.67–0.85 still more preferably. Namely, this $Rs1$ When the carbon fiber of 0.6–0.93 out of range is used, conductivity worsens and the kinetic property of mold goods is also inferior.

[0020] One [moreover,] of the another selection approaches as this carbon fiber the minimal value $I2$ of the Raman-scattering reinforcement which appears near Raman shift 1480cm^{-1} The maximal value $I3$ of the Raman-scattering reinforcement which appears near Raman shift 1580cm^{-1} It is good 0.03 to 0.72, and for the Raman-scattering intensity ratio $Rs2$ ($I2/I3$) to choose and use desirably 0.05 to 0.7, and the carbon fiber which is in the range of 0.07–0.68 still more desirably.

[0021] This carbon fiber 2, i.e., Rs , The effective difference between the carbon fiber in the range of 0.03–0.72 and its carbon fiber out of range is the same as that of the what case was chosen by said approach, and when $Rs2$ is 0.03 or less, although the conductivity of the carbon fiber itself is high, a carbon fiber tends to be cut by kneading with injection molding, therefore it falls

and is desirable [the conductivity / neither the conductivity of mold goods, nor a dynamics property]. Moreover, or more by 0.72, the conductivity of the carbon fiber itself is bad, and since the dynamics property of a carbon fiber is also inferior, the rigidity of mold goods becomes low and it becomes difficult to obtain the carbon-fiber-reinforced-plastics complex which combines conductivity and a light-gage moldability. In this invention, what fills a property (C) and/or (D) is raised as a carbon fiber of a still more desirable component.

(C): The range of the ratios $Rs1/Ri1$ of the Raman-scattering intensity ratio of a carbon fiber front face and a inner layer is 0.7–1.3.

(D): The range of the ratios $Rs2/Ri2$ of the Raman-scattering intensity ratio of a carbon fiber front face and a inner layer is 0.7–1.3.

[0022] Here, it is $Ri1=I4/I6$ and $Ri2=I5/I6$.

[0023] However, it is the maximal value of the Raman-scattering reinforcement of a location with a depth of 2 micrometers from the carbon fiber front face which appears the minimal value of the Raman-scattering reinforcement of a location with a depth of 2 micrometers, and near $I6$:Raman shift 1580cm^{-1} from the maximal value of the Raman-scattering reinforcement of a location with a depth of 2 micrometers, and the carbon fiber front face which appears near $I5$:Raman shift 1480cm^{-1} from the carbon fiber front face which appears near $I4$:Raman shift 1360cm^{-1} .

[0024] In addition, said $I4$, $I5$, and $I6$ are a thing about the Raman-scattering reinforcement after base-line amendment. In the Raman shift range of 600cm^{-1} – 2200cm^{-1} , the above-mentioned base-line amendment carries out straight-line approximation of the base line of a Raman spectrum, and makes distance from the approximation straight line Raman-scattering reinforcement, and the thing of the actuation which amends the inclination of the base line at the time of measurement is said.

[0025] Moreover, the low thing of the electric resistance on the front face of a carbon fiber is as much as possible desirable from a current tending to flow a carbon fiber front face alternatively. Furthermore, when a carbon fiber and a carbon fiber contact, it is required for the conductive improvement in mold goods for the contact resistance to be low. Contact resistance changes a lot by surface states, such as conductivity on the front face of a carbon fiber, irregularity, a cross-section configuration, and a sizing agent, and this influences conductive extent of mold goods in many cases. On the other hand, the crystallinity of a carbon fiber of graphitization is so high that it becomes close to a carbon fiber front face at the time of baking termination, and it has the inclination for crystallinity to become low, so that it becomes far. In a baking process, this is surmising that it becomes such an inclination, in order to be influenced by diffusion of the cracked gas which occurs inside fiber in order that heat conduction inside fiber may be overdue from a fiber front face. However, in the production process of a carbon fiber, it is a baking process, next sizing agent processing is usually further performed in electrolysis surface preparation in the acid or the alkali electrolyte water solution. Although it is the processing performed in order that this may improve the kinetic property of a composite, the crystallinity of the front face after processing does not bring about a conductive fall, and it is not desirable that are falling in many cases and crystallinity becomes low in this way. It finds out that it is stabilized and good conductivity can be acquired by this invention's measuring extent of the crystalline fall by surface treatment etc. for a carbon fiber front face and the interior by the Raman-scattering intensity ratio, and adopting what satisfies an above-mentioned numeric value. That is, although it is desirable that the range of $Rs1/Ri1$ and/or $Rs2/Ri2$ is 0.7–1.3, they are the range of 0.8–1.2, and the carbon fiber which is in the range of 0.9–1.1 still more preferably more preferably. That is, when $Rs1/Ri1$ and/or $Rs2/Ri2$ use the carbon fiber of 0.7–1.3 out of range, since it may become the cause of a conductive fall, it is not desirable. Since the substrate of a carbon fiber from the first is close to two-layer structure, and the conductivity of mold goods and a dynamics property can become [a carbon fiber] cut [tend] by kneading by the forming cycle etc. low, less than 0.7 carbon fiber is not desirable. Since the graphite structure of a inner layer with a depth of 2 micrometers does not change with surface treatment etc. from a fiber front face substantially, it is suitable to describe the graphite structure of a carbon fiber inner layer, and is the reason this chose the Raman spectrum with a depth of 2 micrometers.

[0026] Since the specific carbon fiber which fulfills all the above-mentioned properties is what

can offer certainly the carbon-fiber-reinforced-plastics complex which combines the further excellent high conductivity and a high light-gage moldability, it is much more desirable. When the carbon fiber chosen by the Raman-scattering reinforcement of a carbon fiber inner layer is used for the Raman pan of crystal size and a front face on the strength, there is an advantage which can offer the carbon-fiber-reinforced-plastics complex with which are certainly satisfied of the technical problem of this invention.

[0027] Although the carbon fiber of this invention can use an acrylic fiber, a pitch, rayon, etc. as a raw material, it is excellent in productivity with the industrial carbon fiber manufactured from the acrylic fiber which used especially acrylonitrile as the principal component, and excellent also in the dynamics property, and desirable. It is not this limitation, although what copolymerized the monomer component which promotes a fire resistance-ized reaction as an acrylic fiber is desirable and can raise an itaconic acid, an acrylic acid, methacrylic acids and those methyl ester, ethyl ester, propyl ester, an alkali-metal salt, ammonium salt or an allyl compound sulfonic acid, a metallyl sulfonic acid, styrene sulfonic acids, those alkali-metal salts, etc. as such a component. It is not limited especially although it is desirable to apply a wet spinning method and a dryness-and-moisture type spinning method as for the spinning approach.

[0028] It is obtained by passing through the carbonization process further heated and carbonized at an elevated temperature in the inert atmosphere of nitrogen, helium, an argon, etc. a fire resistance chemically-modified [which an acrylic carbon fiber uses acrylonitrile as a principal component, carries out a polymerization, heats the acrylic fiber which carried out spinning of it and obtained it in a 200-400-degree C air ambient atmosphere, and it converts into fire resistance-ized fiber] degree (in accordance with a carbonization process, it is called a baking process a fire-resistance chemically-modified degree). Approaches, such as wet spinning, dryness-and-moisture type spinning, dry spinning, and melt spinning, are used for the spinning of an acrylic fiber. As for the carbon fiber used by this invention, it is desirable to adopt 1000 degrees C - 2300 degrees C as temperature which fire-resistance-izes an acrylic fiber and is subsequently carbonized. It is 1200-1900 degrees C preferably. It is because a carbon fiber may become weak although the crystal size made into the purpose at temperature low 1000 degrees C may be small, the conductivity of the carbon fiber itself may fall, a dynamics property may moreover become low, crystal size becomes large at temperature high 2300 degrees C and the conductivity of the carbon fiber itself is good, and it may go out finely at the shearing force at the time of kneading of injection molding and the conductivity of mold goods may fall.

[0029] Moreover, as for the carbon fiber used by this invention, it is desirable that a strand modulus of elasticity in tension is 200-450GPa. When the kinetic property (especially impact strength) of the mold goods obtained when a strand modulus of elasticity in tension is lower than 200GPa(s) might be insufficient, and it kneads with a screw etc. on the occasions, such as injection molding, when higher than 450GPa for example, a carbon fiber may be cut, or it may become difficult for it to be stabilized and to control the conductivity of resin complex and its mold goods, or it may become difficult for the kinetic property of mold goods to decline and to attain target kinetic property. It is 220 or more-GPa 350 or less GPa preferably.

[0030] Moreover, it is desirable that the carbon fiber used by this invention is contained in 10 - 60% of the weight of the range in carbon-fiber-reinforced-plastics complex (preferably 10 - 40 % of the weight, still more preferably 15 - 35 % of the weight, most preferably 18 - 33 % of the weight). It is because the fluidity at the time of shaping may fall, for example, resin complex may be unable to fill up a metal mold cavity completely at the time of injection molding, if especially electromagnetic shielding nature sometimes falls [the reinforcement of resin complex and its mold goods, rigidity, conductivity, and] when lower than 10 % of the weight, and 60 % of the weight is exceeded.

[0031] In order to give high kinetic property, it is preferably good for whenever [**** breaking extension] to use [whenever / **** breaking extension / whenever / **** breaking extension] 1.9% or more of carbon fiber still more preferably 1.7% or more more preferably 1.5% or more. Although it is infinite to whenever [**** breaking extension / of the carbon fiber used by this invention], it is desirable that it is generally less than 5%.

[0032] Electrolysis processing is desirable although there are various kinds of approaches, such

as electrolysis processing, drug solution processing, and plasma treatment, among the surface treatment approaches of a carbon fiber. As the electrolytic solution used for electrolysis processing, water solutions, such as a chloride of these potassium salt, barium salt or other metal salts and ammonium salt or a hydrazine, or a hydrazine, a bromide, and a sulfate, are mentioned to the water solution of organic salt, such as mineral, such as inorganic hydroxides, such as inorganic acids, such as a sulfuric acid, a nitric acid, and a hydrochloric acid, and a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a barium hydroxide, ammonia or a sodium carbonate, and a sodium hydrogencarbonate, sodium acetate, and a sodium benzoate, and a pan. Also in this, an inorganic acid is desirable as the electrolytic solution, and a sulfuric acid and a nitric acid are used preferably.

[0033] What there is no limit especially as a sizing agent of a carbon fiber, and is usually used for the carbon fiber is desirable, and using for matrix resin, congener or matrix resin, the resin which has the biodegradability which has compatibility and an epoxy resin, polyurethane resin, polyamide resin, etc. are desirable.

[0034] What is used as matrix resin in the carbon-fiber-reinforced-plastics complex of this invention is resin which has biodegradability. The copolymer of the resin constituent containing starch and polyvinyl alcohol, the resin constituent containing starch and the poly caprolactone, cellulose acetate, the dehydration condensate of 1,4-butanediol and a succinic acid, the poly caprolactone, a hydroxy valeric acid, and hydroxybutyric acid, polylactic acid, etc. are mentioned to the resin which has biodegradability. A commercial item can also be used for the resin which has such biodegradability. For example, as an example of the dehydration condensate of 1,4-butanediol and a succinic acid, EKOPUREI (a trademark, Cargill make), Lacty (a trademark, Shimadzu Make), Rey Xia (a trademark, Mitsui Chemicals, Inc. make), etc. are mentioned as an example of polylactic acid, such as a plaque cel (a trademark, Daicel Chemical Industries, Ltd. make) and a tone (a trademark, made in Union Carbide), as an example of the poly caprolactones, such as Bionolle (a trademark, Showa High Polymer Co., Ltd. make).

[0035] Although there are thermosetting resin and thermoplastics in the resin which has biodegradability, a point to the thermoplastics which can be fabricated is desirable at a short molding cycle.

[0036] Moreover, although the resin which has the biodegradability which is excellent in an adhesive property with a carbon fiber is needed in order to have the outstanding kinetic property, the resin which has amide association or an ester bond at this point is desirable, and polylactic acid is still more desirable in such resin.

[0037] To the concept of the word of the "polylactic acid" used in this invention, the polymer blends and polymer alloys of a copoly lactic-acids [, such as a polylactic acid and lactic-acid-hydroxycarboxylic acid copolymer,], polylactic acid, and lactic-acid-hydroxycarboxylic acid copolymer, such as mixture, are included. Lactic acids and hydroxycarboxylic acid are used as a raw material of polylactic acid. As an example of lactic acids, L-lactic acid, D-lactic acid, DL-lactic acids, those mixture, or the lactide that is the annular dimer of a lactic acid can be mentioned. Moreover, as an example of the hydroxycarboxylic acid which can be used together with lactic acids, a glycolic acid, 3-hydroxybutyric acid, 4-hydroxybutyrate, a 4-hydroxy valeric acid, a 5-hydroxy valeric acid, and 6-hydroxycarboxylic acid can be mentioned, and epsilon-caprolactone which is the cyclic ester of glycolide or a 6-hydroxy caproic acid which is the cyclic-ester intermediate field of hydroxycarboxylic acid, for example, the dimer of a glycolic acid, can be mentioned further. Here, a copoly lactic acid may be a random copolymer, may be a block polymer, or may be both mixture. The polylactic acid of these modes can also be used independently and can also be used in two or more kinds of combination of arbitration.

[0038] Substantially, the weight average molecular weight (Mw) and molecular weight distribution of polylactic acid will not be restricted, especially if fabrication is possible. Although the molecular weight of the polylactic acid used by this invention will not be restricted especially if sufficient machine physical properties are shown substantially, generally, 10,000-500,000 are desirable, 30,000-400,000 are more desirable as weight average molecular weight (Mw), and 50,000-300,000 are still more desirable. Generally, when smaller than 10,000, machine physical properties may not have enough weight average molecular weight (Mw), or when molecular weight

exceeds 500,000 conversely, handling may become difficult, or it may become uneconomical. [0039] Although the conductivity which was excellent in this invention by being filled up with a carbon fiber can be given The conductive filler of further others, for example, carbon black, gold, silver, copper, Aluminum, nickel, palladium, iron, stainless steel, tin oxide, It is the gestalt (for example, configurations, such as powder, a flake, granulation, a bead, fiber, and a whisker) of arbitration about indium oxide, a lead oxide, silicon carbide, zirconium carbide, titanium carbide, etc., and it is also possible to double and use a single or two or more sorts.

[0040] Moreover, it is also possible to blend an elastomer, thermoplastic elastomer, an elastomer particle, a thermoplastics particle, an inorganic particle, etc. with the resin which has biodegradability as a modifier. An elastomer, thermoplastic elastomer, an elastomer particle, and a thermoplastics particle are blended in many cases in order to raise the shock resistance of mold goods. Moreover, an inorganic particle is blended in many cases in order to raise the rigidity of mold goods. Moreover, it is also possible to blend a flame retarder, a weatherproof amelioration agent, an antioxidant, a thermostabilizer, an ultraviolet ray absorbent, a plasticizer, a crystalline-nucleus agent, lubricant, a release agent, a coloring agent, a compatibilizer, etc. with the resin which has biodegradability.

[0041] The carbon-fiber-reinforced-plastics complex of this invention consists of a carbon fiber and matrix resin, and into homogeneity or the gestalt mixed at random, and matrix resin, in the fixed-on parenchyma direction, a carbon fiber is not limited for both, especially although the gestalt which carried out orientation, or the gestalt arranged by the 3rd component carrying out localization near [the / which carried out orientation] the carbon fiber is mentioned. In addition, that the 1st gestalt is generally called the resin constituent in many cases, the 2nd and 3 gestalt is not especially limited, although used suitable for a molding material.

[0042] The molding material of this invention is an ingredient for obtaining mold goods by well-known approaches, such as hot forming, compression molding, injection molding, blow molding, and extrusion molding. It is good to use what was made desirable in detailed explanation of the above mentioned carbon-fiber-reinforced-plastics complex as the carbon fiber which constitutes a molding material, and resin which has biodegradability. The pellet for injection molding which becomes a molding material from the carbon-fiber-reinforced-plastics complex of this invention, The prepreg which made the resin which has biodegradability sink in or adhere to the carbon fiber bundle lengthened and arranged, textiles, a mat, a nonwoven fabric, knitting, a plaited cord, etc., Although various ingredients, such as a union cloth obtained from the fiber bundle acquired by carrying out spinning of the commingled yarn which interwove the filament obtained by carrying out spinning of the resin which has biodegradability, and the carbon fiber filament, and the resin which has biodegradability, and a carbon fiber bundle, are mentioned Shaping of a short cycle is possible and the pellet for injection molding is desirable at the point of being fit for mass production method.

[0043] As a pellet for injection molding, melting kneading is carried out, resin, an additive, etc. which have a carbon fiber and biodegradability are extruded with one shaft or a biaxial extruder, and there is a continuous glass fiber pellet which cut suitably into a certain die length the compound pellet cut further if needed and the carbon fiber bundle by making it cover or sink in by the resin which has biodegradability in the cross-section configuration where the longitudinal direction of a molding material is almost the same.

[0044] In order for the mold goods which come to fabricate the carbon-fiber-reinforced-plastics complex and the molding material, especially the pellet for injection molding of this invention to have the outstanding conductivity and kinetic property (reinforcement, rigidity, impact strength, etc.), it is effective to lengthen the die length of the carbon fiber in mold goods, but in order to acquire the conductivity and the dynamics property which are not acquired with a compound pellet, it is desirable to take the gestalt of a continuous glass fiber pellet also in the above-mentioned pellet.

[0045] Moreover, it is desirable that the range of the die length of the carbon fiber which constitutes a continuous glass fiber pellet is 1-10mm (preferably 3-10mm, still more preferably 5-9mm). When shorter than 1mm, the die length of the carbon fiber in mold goods is short, and it is because the fluidity when conductivity and kinetic property declining, and carrying out injection

molding when longer than 10mm may cause the conductivity by the dispersibility fall of the poor appearance of mold goods, and a carbon fiber, and a kinetic property fall bad.

[0046] Fiber as indicated to be a continuous glass fiber pellet as used in the field of this invention to JP,63-37694,B arranges almost in parallel with the longitudinal direction of a pellet, and the die length of the fiber in a pellet points out mostly the same or the thing in which the pellet it is [pellet] more than it is contained with pellet die length.

[0047] It lets a strengthening fiber bundle pass for the inside of the sinking-in tub containing the case of the continuous glass fiber pellet with which it sank in, for example, the emulsion of (1) resin, suspension, a solution, or melt. It heats, after making powder permeate a strengthening fiber bundle through a strengthening fiber bundle to the place in the condition of having distributed an approach, (2) resin powder, etc. into which each component of this inventions, such as resin, is infiltrated with vibration or a gas. Although the well-known sinking-in approaches, such as an approach of infiltrating each component of this inventions, such as resin, can be used drawing out a strengthening fiber bundle using the approach of infiltrating each component of this inventions, such as resin, and the cross head die which extruded (3) melting resin It is desirable to use the sinking-in approach given [the component of this invention] in the above (3) homogeneity and in order to carry out the amount combination of requests.

[0048] It is the continuous glass fiber pellet of the sheath-core mold which consists of a core part which consists of complex into which the component of hypoviscosity was infiltrated rather than the resin which has biodegradability in a strengthening fiber bundle as shown in JP,10-138379,A, and a sheath which consists of resin which has biodegradability at least still more preferably. After it sinks in beforehand of a component with low melt viscosity rather than resin with most loadings in the resin with which a strengthening fiber bundle has biodegradability in the case of said sheath-core type of continuous glass fiber pellet and a carbon fiber and said melt viscosity form complex with a low component, it is desirable to be covered with the resin which has biodegradability at least.

[0049] The resin which "the component with melt viscosity lower than the resin which has said biodegradability" is a component which makes a carbon fiber promote that the resin which has said thermoplastic biodegradability sinks in here, for example, has the biodegradability of low molecular weight rather than the resin which has said biodegradability, an epoxy resin, alcoholic fusibility polyamide resin, water-soluble polyamide resin, or a phenolic compound is mentioned.

[0050] A phenolic compound is a compound which has the hydroxyl group combined with the phenolic hydroxyl group, i.e., an aromatic series ring. As a phenolic compound which has one hydroxyl group, naphthols, such as phenols, such as a phenol, cresol, a xylanol, and butylphenol, 1-naphthol, and 2-naphthol, are mentioned into 1 molecule. What has two or more hydroxyl groups in 1 molecule as a phenolic compound is desirable. As a phenolic compound which has two hydroxyl groups, naphthols, such as phenols, such as bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol S, Bisphenol B, a hydroquinone, a methyl hydroquinone, resorcinol, a catechol, and methylcatechol, and dihydroxy naphthalene, are mentioned. Moreover, as a phenolic compound which has two or more hydroxyl groups, a condensate with a condensate with the condensate of phenols and/or naphthols, and aldehydes, phenols and/or naphthols, and a xylanol glycol, phenols and/or naphthols, and an isopropenyl acetophenone, trihydroxy naphthalene, pyrogallol, etc. are mentioned. Here, as aldehydes, formaldehyde, an acetaldehyde, a propyl aldehyde, a benzaldehyde, glyoxal, a horse mackerel pin aldehyde, glutaraldehyde, sebacic aldehyde, salicilaldehyde, etc. are used.

[0051] Moreover, the polymer obtained by the phenolic compound and the condensation reaction of the aliphatic hydrocarbon which has two double bonds can be used preferably. A phenolic compound (precursor a) and the condensation reaction of the aliphatic hydrocarbon (precursor b) which has two double bonds can be performed to the bottom of existence of strong acid or Lewis acid. Moreover, within Precursor a and a system, the compound which generates Precursor b can be made to be able to react on the same conditions, and can also be obtained.

[0052] Although the above mentioned phenolic compound is used as this precursor a, two or more sorts of compounds may be used. As a desirable phenolic compound, a phenol and cresol are mentioned especially.

[0053] As this precursor b, even if it does not have cyclic structure, you may have. Examples, such as a butadiene, an isoprene, pentadiene, and hexadiene, can be given as what does not have cyclic structure. As what has cyclic structure, with the compound of monocycle nature Cyclohexadiene, a vinyl cyclohexene, cycloheptadiene, With a bicyclic compound, cyclooctadiene, the monocycle type monoterpane (a dipentene, a limonene, terpinolene, a terpinene, phellandrene) expressed with the molecular formula of C10H16 As a compound of 2, 5-norbornadiene, a tetrahydro indene, the 2 ring type sesquiterpene (cadinene, selinene, caryophyllene) expressed with the molecular formula of C15H24, and 3 ****, examples, such as a dicyclopentadiene, can be given and two or more sorts of these may be used. As this precursor b, the thing of carbon numbers 6-15 is desirable, and what has cyclic structure is desirable. A chain becomes comparatively upright and contributes advantageously what has cyclic structure to kinetic property. As a desirable thing, the monocycle type monoterpane and dicyclopentadiene which are expressed with the molecular formula of C10H16 are mentioned especially. Moreover, as a compound which generates Precursor b within a system, examples which generate a dipentene by isomerization, such as a pinene and camphene, can be given, and two or more sorts of these may be used.

[0054] The polar, comparatively high thing which added one molecule of precursors b for Precursor a to dyad as what was especially excellent as resin with melt viscosity lower than the resin which has said biodegradability which is the component of this invention is mentioned.

[0055] As a component with melt viscosity lower than the resin which has said biodegradability, it is desirable that weight average molecular weight is 1000 or less [200 or more]. Since it is inferior to thermal stability when molecular weight is less than 200, it volatilizes during shaping and faults, such as a void, may be generated in mold goods. On the other hand, if molecular weight exceeds 1000, it may be inferior to a light-gage moldability (fluidity at the time of shaping), and effectiveness of this invention may fully be unable to be discovered.

[0056] moreover -- although the loadings of the resin which has the biodegradability at the time of making the whole complex into the 100 weight sections in the carbon-fiber-reinforced-plastics complex of this invention change with gestalten of complex -- desirable -- 10 - 99 weight section -- more -- desirable -- 20 - 95 weight section -- it is 30 - 90 weight section still more preferably.

[0057] Although especially the combination gestalt of the molding material of this invention is not restricted, after the aforementioned melt viscosity sinks in a strengthening fiber bundle (carbon fiber) of a low component and forms complex, it is resin which has biodegradability and the dryblend of the pellet of the molding material containing the resin of the continuous glass fiber pellet which covered said complex, the resin which has biodegradability, of the same kind, or another class, for example, the resin which has biodegradability, may be carried out. in this case, the resin which has biodegradability among the mold-goods 100 weight section finally obtained after the loadings of the resin which has biodegradability take into consideration the content of the resin which has the biodegradability already included in a pellet -- desirable -- 10 - 99 weight section -- it is more preferably good 20 - 95 weight section and to carry out dryblend so that it may become 30 - 90 weight section still more preferably.

[0058] Moreover, as loadings of a component with melt viscosity lower than said biodegradability resin, it is 1 - 10 weight section preferably to 0.01 - 20 weight section and a pan to the resin 100 weight section which has biodegradability. Dryblend is carried out to the complex which does not contain this component, and this component can also be used [sinking into a strengthening fiber bundle, as described above, covering with the resin which has biodegradability after that, and also using with the gestalt of a continuous glass fiber pellet, also kneading and using for the resin which has biodegradability, or]. There may be too few loadings of resin with said low melt viscosity across this range, or when many [too], the ingredient which was able to balance kinetic property, such as a moldability in light-gage mold goods and shock resistance, and reinforcement, may not be obtained. Similarly, even if liquid crystallinity resin is mixed by the continuous glass fiber pellet for injection molding, the light-gage moldability (fluidity at the time of shaping) which is one effectiveness of this invention can be discovered more highly. Liquid crystallinity resin means the resin which can form an anisotropy at the time of melting. What

examples, such as liquid crystal polyester, liquid crystal polyester amide, a liquid crystal polycarbonate, a liquid crystal polyester elastomer, and a liquid crystal polyamide, are given, and has an ester bond in a chain especially as liquid crystallinity resin is desirable, liquid crystal polyester and liquid crystal polyester amide are especially desirable, and liquid crystal polyester is still more desirable especially. Moreover, in order to fabricate on the conditions to which liquid crystallinity resin, liquid crystallinity resin, and biodegradability resin do not react substantially in order to realize the outstanding light-gage moldability or to prevent a reaction, it is desirable to close the end group of liquid crystallinity resin and/or biodegradability resin.

[0059] Moreover, 3,000-800,000 range has [a continuous glass fiber pellet] the desirable number of filaments of the carbon fiber which constitutes it. Less than in 3,000, productivity may cause a cost rise low or may cause a process trouble by a fluff etc. from the thinness in a covering process in the process which covers a carbon fiber bundle. If 800,000 are exceeded, since a strand will become thick, it is hard coming to carry out sinking in by resin with melt viscosity lower than the resin and biodegradability resin which have biodegradability, and the front-face nature of mold goods, kinetic property, and conductivity may fall. 500,000 or less 200,000 [10,000 or more] or less are 100 or 00 or less still more desirably still more preferably more preferably.

[0060] Next, the electric resistance which is the description of one pellet for injection molding of the mode of the molding material of this invention is described. In the pellet for injection molding, it is desirable that the electric resistance value RL (property (E)) of the longitudinal direction of a pellet is 1×10^2 ohms or less. When RL exceeds 1×10^2 ohms, it is not only inferior to the kinetic property of the mold goods obtained, but it may be inferior to conductivity. The die length of the carbon fiber in a pellet is short, or this means that the carbon fiber is not distributing good, and originates in the die length of a carbon fiber being still shorter similarly, or the carbon fiber not distributing the mold goods which come to fabricate this good, either. RL is 15 ohms or less preferably, and it is 3 ohms or less still more preferably. It is especially desirable that RL is 2 ohms or less.

[0061] Here, when the longitudinal direction of this pellet points out the direction where the manufacture unit of a pellet is taken over or extruded and especially a pellet has a column-like gestalt, it is equivalent to the column shaft orientations. Moreover, this manufacture unit points out one units, such as the gestalt taken over or extruded in a production process, for example, a strand, a gut, and a sheet, and when especially a molding material is a continuous glass fiber pellet, it is equivalent to one strand.

[0062] Moreover, in the pellet for injection molding, it is desirable that the electric resistance value RT of the direction of arbitration within the flat surface which intersects perpendicularly with the longitudinal direction of a pellet (property (F)) is 1×10^3 ohms or more. When RT is less than 1×10^3 ohms, there may also be many omission of the conductive fiber from being not only inferior to the productivity per manufacture unit of a carbon fiber strengthening molding material but a carbon fiber strengthening molding material. This means that the carbon fiber exists beyond the need on the surface of a pellet, and originates in arranging a carbon fiber exceeding an initial complement on the front face of a molding material [a carbon fiber] to make it exist beyond the need. RT is 1×10^4 ohms or more preferably, and it is 1×10^5 ohms or more still more preferably. It is especially desirable that RT is 1×10^6 ohms or more.

[0063] Moreover, as for the pellet for injection molding, in the following mode, i.e., the pellet for injection molding which consists of a carbon fiber and resin which has biodegradability at least, it is also desirable to fill the following property (G) and/or (H) further at least. (G) The volume proper electric resistance value VRL of the longitudinal direction of a molding material should be 1 or less ohm-cm. (H) RL/RT which is the ratio of RL and RT should be 1x10 to three or less.

[0064] When VRL exceeds 1 ohm-cm, it is not only inferior to the kinetic property of the mold goods obtained, but it may be remarkably inferior to conductivity. The die length of the carbon fiber in the pellet for injection molding is short, or this means that the carbon fiber is not distributing good, and originates in the die length of a carbon fiber being still shorter similarly, or the carbon fiber not distributing the mold goods which come to fabricate this good, either. VRL is 5×10 to 2 or less ohm-cm more preferably, and they are 7×10 to 3 or less ohm-cm still more

preferably. It is especially desirable that VRL is 6x10 to 3 or less ohm-cm. RL is multiplied by the area of a molding material end face, and it is made to represent with the value which **(ed) by the die length of the longitudinal direction of a pellet in the volume electric resistance value VRL of the longitudinal direction of a pellet here.

[0065] Moreover, that it is also 1x10 to three or less has desirable RL/RT which is a ratio with the electric resistance value RT of the direction of arbitration within the flat surface which intersects perpendicularly with the electric resistance value RL of the longitudinal direction of a pellet, and the longitudinal direction of a molding material. When RL/RT exceeds 1x10-3, since omission of the carbon fiber from a molding material also increase, it is not only inferior to the conductivity of the mold goods obtained, and kinetic property, but there are things. Moreover, especially when the pellet for injection molding has the gestalt of a continuous glass fiber pellet and RL/RT exceeds 1x10-3, it is not sometimes desirable from the field of productivity, either. This originates in the die length of the carbon fiber in a molding material, distribution, and an arrangement location not being suitable. RL/RT is 1x10 to four or less more preferably, and it is 1x10 to five or less still more preferably. It is especially desirable that RL/RT is 1x10 to six or less. In addition, calculation of RL/RT is what **(ed) by Above RT, and represented Above RL.

[0066] By the property (G) or (H), the conductivity of the mold goods obtained and kinetic property are excellent, and the pellet for injection molding with high productivity can be obtained. In this invention, the molding material which fills all of the above (E), (F), (G), and (H) can be mentioned as a still more desirable molding material. The mold goods which have the further excellent kinetic property and conductivity are obtained, and the pellet for injection molding which fulfills these all conditions is further excellent in productivity, and can offer certainly the pellet for injection molding with few omission of a carbon fiber.

[0067] In the pellet for injection molding, and mold goods, it is still still more desirable in the contact resistance Rc of a carbon fiber being two or less [230ohms //mm]. When carbon fibers contact into a molding material and electric conduction pass is formed, the more this naturally has much electric conduction pass in mold goods, the more it originates in conductivity becoming good. However, if the contact resistance of a carbon fiber becomes large even if comparable electric conduction pass exists consequently, the conductivity of mold goods will fall. In this viewpoint, the contact resistance value of a carbon fiber bundle is a very convenient parameter which predicts the conductivity of mold goods. The factor which determines contact resistance is in the description on the front face of a carbon fiber, for example, a contact resistance value tends to become low, so that surface conductivity is high. In addition, a surface coating, irregularity, and a cross-section configuration can become this factor. although it proposed selecting this invention by the aforementioned crystal size and the Raman-scattering intensity ratio as a substrate -- a front face -- it is still more desirable to use the carbon fiber with which are satisfied of the contact resistance value which originates from description.

[0068] In addition, the contact resistance Rc here can be calculated from the electric resistance value when energizing the both ends of a carbon fiber bundle for the terminal stuck by pressure by 1 constant pressure. The example described the detail of a measuring method.

[0069] The mold goods of this invention are mold goods obtained using the carbon-fiber-reinforced-plastics complex of this invention, or the molding material of this invention. As a mode of the carbon-fiber-reinforced-plastics complex of this invention, or the molding material of this invention, the above-mentioned pellet for injection molding is desirable, and the continuous glass fiber pellet mentioned above especially is still more desirable. In this case, in order to make it a desired carbon fiber content, it is also desirable to carry out the dryblend of the resin which has biodegradability to the pellet for injection molding, and to adjust it.

[0070] although it is as above-mentioned that it is effective to lengthen the die length of the carbon fiber in mold goods in order for the mold goods which carried out injection molding to attain conductivity and kinetic property (especially reinforcement, impact strength) to coincidence -- this case -- especially -- a process condition and an injection molding machine -- the effect of metal mold must be further taken into consideration. There is an inclination for the die length of the carbon fiber in mold goods to become long, and, as for especially back pressure, it is so desirable that a screw speed is so late that an injection speed is so slow that

back pressure is low if it says about a process condition to set it as extent to which measuring nature does not become unstable as low as possible. Desirable back pressure is 0.1–1MPa. About an injection molding machine, there is an inclination for the die length of the reinforcement in mold goods to become long, so that the diameter of a nozzle is thick, the cone angle of a nozzle is small, a screw channel depth is deep and a compression ratio is low. About metal mold, there is an inclination for the die length of the reinforcement in mold goods to become long, so that the diameter of sprue is enlarged and the diameter of the gate is enlarged.

[0071] As mentioned above, in order for the mold goods of this invention to have high conductivity and kinetic property, it is desirable that the weighted mean fiber length (l_w) of the carbon fiber which is the reinforcement contained in these mold goods is 0.35–1mm still more preferably 0.3–1mm preferably 0.25–1mm. Moreover, it is desirable that it is the range at least 3% of the weight of whose fiber length of a carbon fiber total amount is 1–15mm. At least 5% of the weight of a carbon fiber total amount is the range which is 1–10mm more preferably, and it is the range whose at least 5% of the weight of a carbon fiber total amount is 1–7mm much more preferably. At least 8% of the weight of a carbon fiber total amount is the range which is 1–7mm especially preferably.

[0072] As for the mold goods of this invention, it is desirable that the volume proper electric resistance VR of the mold goods fabricated with the press-forming machine or the injection molding machine, especially the mold goods which carried out injection molding is 100 or less ohm-cm. Since this can maintain the die length of the carbon fiber in the inside of mold goods for a long time by carrying out injection molding of the continuous glass fiber pellet, it offers the mold goods which have high conductivity especially besides kinetic property. When it is the low rates of combination with the loadings of a carbon fiber especially following 20% of the weight, it is very effective for the conductive manifestation effectiveness to be remarkable compared with the usual pellet, and to use a continuous glass fiber pellet at the rate of combination of the carbon fiber of such range, in order to attain high conductivity. Of course, the improvement effectiveness is greatest similarly about kinetic property. A more desirable volume proper electric resistance value is 50 or less ohm-cm. There is the description from which volume proper electric resistance becomes [the rate of combination of a carbon fiber] 10 or less ohm-cm in 20 % of the weight or more especially. They are 5 or less ohm-cm preferably.

[0073] It is desirable still more desirable that it is 20dB or more as electromagnetic wave shielding nature at this time, and the mold goods of this invention are 25dB or more. in addition, electromagnetic wave shielding nature -- ADVANTEST -- when it measures according to law and a 1GHz electromagnetic wave is irradiated at a plate with a thickness of 1mm, it is the numeric value which expressed with a decibel (unit dB) the magnitude of attenuation which it is monotonous and is decreased.

[0074] Since it has the high rigidity resulting from a carbon fiber, the mold goods of this invention are ASTMD. In 790 specification (distance between spans L / board thickness $D=16$), the range of 8–40GPa is [6mm / of board thickness / flexural rigidity] desirable still more desirable, and it is good the range of 10–30GPa, and to use as mold goods of the range of 15–25GPa desirably especially.

[0075] Since the carbon-fiber-reinforced-plastics complex and the molding material, especially the pellet for injection molding of this invention have a light-gage moldability (fluidity at the time of shaping), and conductivity, they can make thickness thinner than the conventional mold goods, and it is optimal to use as light-gage mold goods which are the range whose thickness is 0.3–4mm. Using the thickness of 0.5–3mm more preferably as light-gage mold goods which are the range of 0.6–2mm still more preferably can demonstrate the effectiveness of this invention more. It is especially using preferably as light-gage mold goods which are the range of 0.7–1.6mm thickness. The thickness of mold goods here points out the thickness of the monotonous part except projections, such as a rib part and a boss part, etc. among mold goods.

[0076] As an application of the mold goods in this invention, the electron, the member for electrical machinery and apparatus, etc. in light-gage mold goods asked for a moldability and kinetic property (especially rigidity) are mentioned. Since the mold goods of this invention can attain high rigidity, lightweight-izing, and electromagnetic wave shielding nature etc., they are

effective in the application of housing of a portable electron and electrical machinery and apparatus etc. More specifically, it is used for housing, such as a large-sized display, a notebook sized personal computer, portable telephone, PHS and PDA (Personal Digital Assistants, such as an electronic notebook), a video camera, a digital still camera, and a portable radio cassette recorder playback machine, etc. by preference. Since these mold goods have biodegradability, it is rare to produce the problem of trash and its environmental load is small.

[0077] Moreover, since it has high conductivity, it is useful also to the adaptation to the member for which electrification/discharge tightness can be given to by little addition of a carbon fiber, and those properties are needed, for example, IC tray, the basket for silicon wafer conveyance, etc.

[0078] Moreover, since it has the outstanding kinetic property, such as rigidity and endurance, and has biodegradability by using prepreg, commingled yarn, a union cloth, etc. as a molding material, even if it discards after no more use, a golf shaft with the small load to an environment, a fishing rod, a racket, etc. can also be obtained.

[0079] Moreover, the recovery approach of the carbon fiber of this invention is because resin is removed from the carbon-fiber-reinforced-plastics complex (a constituent or molding material) which comes to contain a carbon fiber and the resin which has biodegradability, or mold goods. There are the chemical preparation approach which dissolves or removes [decomposition] resin with chemicals, such as a thermal art which disassembles resin at an elevated temperature, an acid, alkali, and an organic solvent, a biodegradation-art which removes resin according to biodegradation in the approach of removing resin. Of course, these approaches may be combined with arbitration. It decomposes and is easy to dissolve the resin which has biodegradability with that combustion energy is comparatively small, an acid, alkali, an organic solvent, etc. For this reason, carbon fibers can be collected, there being little energy expenditure and also keeping comparatively high the kinetic property and electrical characteristics of a carbon fiber also with a thermal decomposition method. Moreover, it is hard to produce the problem of waste fluid also by the approach using an acid, alkali, etc. Especially, carbon fibers can be collected from the carbon-fiber-reinforced-plastics complex mold goods of this invention, keeping kinetic property and electrical characteristics high. However, since resin can be removed without the problem of energy expenditure and waste fluid not arising, but falling in most of the kinetic property and electrical characteristics of a carbon fiber, the approach by biodegradation is the most desirable. The concrete removal approach of resin by biodegradation has the approach of being buried into soil, being immersed underwater. By these approaches, several weeks, later, decomposition is begun and it will be completely decomposed from whenever, in one year – several years. In the soil which bred the microorganism, and the culture medium which bred the microorganism, since disassembly of resin is promoted, it is desirable.

[0080]

[Example] Hereafter, an example explains this invention to a detail further. The evaluation criteria of a carbon fiber or mold goods and its approach are described below.

[0081] (a) It measured on following equipment and following conditions on the basis of the 117th committee of crystal size Japan Society for the Promotion of Science of a carbon fiber, carbon, 36 volumes, and the approach indicated by 25 pages (1963 annual publications).

[0082] – Sample adjustment : the carbon fiber was cut in die length of 4cm, and weighing capacity of the 20mg was carried out, and the prism with die length of 3cm, a width of face [of 1mm], and a depth of 1mm was produced with metal mold and a collodion alcoholic solution, and it considered as the test portion.

[0083] – It measured with the transmission method on condition that the following in a wide angle X-ray diffraction method.

– X-ray generator: X line source by Physical science Electrical-and-electric-equipment Company ; CuKalpha (nickel filter use)

output ; 1 second and, and analysis approach: -- it asked for crystal size using the formula of Scherrer from the full width at half maximum of the indices of crystal plane (002) obtained by the transmission method, 40kV20mA and goniometer: slit system [by Physical science Electrical-and-electric-equipment Company]; -- 2mmphi pinhole collimator length slit 1 degree and

horizontal slit 1-degree detector; -- a scintillation counter and direction measurement of the equator; -- scanning method (2 theta/theta); -- step measuring range ; 10-40-degree addition time amount

$L(hkl) = K \lambda / \beta \cos \theta_B$, however average magnitude of a direction perpendicular to $L(hkl)$; microcrystal (hkl) side; crystal size [nm]

$K: 1.0$ (a form factor, constant)

λ : wavelength of an X-ray [nm]

$\beta_0: (\beta_{E2} - \beta_{A2}) / 2$ [rad]

β_E : Apparent half-value width (measured value) [rad]

$\beta_{A2}: 1.05 \times 10^{-2}$ [rad]

θ_B : Bragg angle [rad].

[0084] (b) It computed by the diameter of average fiber following type of a carbon fiber.

$D_f = [(Wx4) / (N \rho_f \times 100 \times 3.14)] / (2 \times 10000 D_f)$: The diameter of average fiber (micrometer)

W : fiber bundle weight per m [g]

N : the number of filaments in a fiber bundle [a book]

ρ_f : The specific gravity of fiber and the diameter of average fiber of the above-mentioned carbon fiber were measured also by the following approach. This approach is an approach of observing and asking for the cross section of the carbon fiber in mold goods. - It asked for area by the image processing by the computer from 200 fiber cross sections extracted at random, and the diameter [μm] was computed by the following type from the area.

$D_f = (Sx4/\pi) / 2D_f$: The diameter of average fiber [μm]

S : the average cross section of fiber [μm²].

[0085] (c) The Raman spectrum of a Raman-scattering intensity ratio carbon fiber was measured by laser Raman spectroscopy.

[0086] Measurement of a Raman spectrum was measured about the carbon fiber which carries out embedding of the mold goods, grinds them in an epoxy resin, and is exposed to a polished surface. Moreover, the Raman spectrum of the depth direction from a carbon fiber front face was measured by scanning laser in the cross section of the carbon fiber exposed to the polished surface.

Measuring condition It is analysis about the Stokes line. Equipment: Ramanor T-64000 (product made from Jobin Yvon)

My KUROPU rope Beam Splitter: Right Objective lens: x100 The diameter of a spot: About 1 micrometer Light source: Ar+ laser [5145A]

Spectroscope Configuration: 640mm Triple Monochromator Diffraction grating: Spectrograph 600 gr/mm Distribution: Single 21A/mm Detector CCD:Jobin Yvon.

[0087] (c) Measurement was presented with the test piece with a width-of-face [of 12.7mm] x die-length [of 65mm] x thickness of 2mm which carried out injection molding in the volume proper electric resistance VR fan gate by the absolute dry condition (0.1% or less of moisture regain). First, since a conductive paste (dotite by FUJIKURA KASEI CO., LTD.) is applied to a width-of-face x thickness side and a conductive paste is fully dried, the field is stuck to an electrode by pressure, and an inter-electrode electric resistance value is measured in a multimeter (product made from FLUKE). The value which subtracted contact resistance, such as measuring equipment and a fixture, from said electric resistance value was multiplied by the area of a conductive paste coating side, and, subsequently what **(ed) the value by test piece die length was made into the volume proper electric resistance value (a unit is omega-cm). In addition, injection molding was performed with the cylinder temperature of 260 degrees C, and the die temperature of 70 degrees C.

[0088] (d) Say what was represented with the average of the electric resistance value measured about the molding material of five electric resistance values R_L according to the following procedure.

(1) First, grind each end face of the longitudinal direction of a molding material at least 0.2mm until it becomes a flat surface with a sandpaper (less than [#400]), respectively.

[0089] (2) subsequently, apply conductive paste (Japanese Atchison Electrodag415) to the ground each end face, and dry it on 25 degrees C, the humidity of 50%, and the conditions for

about 30 minutes.

[0090] (3) Finally, the resistance between two points of the end face is measured 3 times with a digital multi-circuit tester (ADVANTEST Make R3581), and let the average be the electric resistance value RL of the longitudinal direction of the conductive fiber strengthening molding material.

[0091] (e) Say what was represented with the average of the electric resistance value measured about the molding material of five electric resistance RT according to the following procedure.

[0092] (1) Measure the resistance between two points of each end face of the direction of arbitration within the flat surface which intersects perpendicularly with the longitudinal direction of a molding material with a digital multi-circuit tester (ADVANTEST Make R3581).

[0093] (2) Similarly it measures at least 3 times in a different location, and let the average be the electric resistance value RT of the longitudinal direction of the conductive fiber strengthening molding material, and a perpendicular direction.

(f) the value which subtracted contact resistance values, such as measuring equipment and a fixture, from the electric resistance value of the both ends to which the conductive paste of the test piece which has the volume resistivity value VR rectangular parallelepiped configuration was applied -- the edge aspect product of said test piece -- taking advantaging -- test piece die length -- **** -- compute by things. In this invention, the unit used omega-cm.

[0094] (g) It asked from the average of the electric resistance measured according to the following procedure about the carbon fiber bundle chosen as the contact resistance Rc arbitration of a carbon fiber.

(1) Measure the electric resistance value between two points of the longitudinal direction of a carbon fiber bundle by the digital multi-circuit tester ADVANTEST CORP. make R3581.

(2) Measure the electric resistance which changed distance into 50,100,150cm for two points.

(3) Extrapolate the electric resistance from which the electric resistance of three points is plotted in a graph, and for two points is set to 0cm.

(4) The value which **(ed) the electric resistance of 0 cm with the cross section of a carbon fiber bundle was set to Rc [omega/mm²].

[0095] In addition, the part which grasps a carbon fiber bundle grasped the carbon fiber bundle by chuck ** of 0.05MPa(s) by the metallic chuck with a diameter of 20mm. The configuration of a carbon fiber bundle was taken out so that the thickness or width of face of a thread might not change from the bobbin marketed, and it was grasped by the chuck in the condition as it is.

[0096] (h) Flexural rigidity EASTM D The flexural rigidity based on 790 specification (distance between spans L / board thickness $D=16$) estimated (a unit is GPa). The board thickness of the used test piece is 6mm thickness, and the trial was presented with it at 0.1% or less of moisture regain. In addition, injection molding was performed with the cylinder temperature of 260 degrees C, and the die temperature of 70 degrees C.

[0097] (i) Izod impact ASTM with a notch D The IZOD impact strength with a mold notch based on 256 specification estimated (a unit is J/m). The board thickness of the used test piece is 3mm thickness, and the trial was presented with it at 0.1% or less of moisture regain. In addition, injection molding was performed with the cylinder temperature of 260 degrees C, and the die temperature of 70 degrees C.

[0098] (j) Fiber length lw calculation extracted the filament of a carbon fiber from mold goods at least 400 or more to arbitration, to 1-micrometer unit, measured the die length with the optical microscope, and computed it using the following (formula 2). However, fiber length and Wi make it as the weight of the carbon fiber of die length li , and lw makes nickel the number of the components (F) of die length li .

(Formula 1) $Lw = \sigma (Wixli) / \sigma Wi$ (formula 1) can be expressed like (a formula 2) to the carbon fiber of a fixed diameter.

(Formula 2) $Lw = \sigma(\text{nickel}xli^2) / \sigma(\text{nickel}xli)$

The extract of a carbon fiber was immersed in the nitric acid 70%, heated mold goods at 80 degrees C, and was performed by carrying out decomposition removal of the components other than a carbon fiber.

[0099] Hereafter, an example and the example of a comparison are explained. These results were

collectively shown in Table 1.

[Table 1]

【表 1】

Lo nm	炭素繊維特性					成形品特性				
	ラマン解析値					Rc Ω/mm ²	lw mm	VR Ω·cm	E GPa	ノック付 714'ット 衝撃 J/m
	Rs1	Rs2	Rs1 /Ri1	Rs2 /Ri2						
実施例 1	1.9	0.85	0.64	0.97	1.01	2.5	0.37	0.27	23.0	134
実施例 2	2.4	0.82	0.38	0.92	1.09	0.2	0.31	0.37	25.8	140
実施例 3	4.3	0.61	0.04	0.73	0.43	0.2	0.27	0.68	21.9	109
比較例 1	1.2	1.28	0.98	0.69	0.83	35.0	0.40	1.14	13.7	77
比較例 2	5.0	0.59	0.02	0.53	0.41	0.3	0.11	1.37	18.9	65

The acrylic fiber of staple fiber denier 1d and 24000 filament numbers was obtained by the wet spinning approach using the copolymer which consists of [example 1] acrylonitrile 99.4 mol % and 0.6 mol % of methacrylic acids. Having heated the acquired fiber bundle by the draw ratio 1.05 in air, having converted it into fire resistance-ized fiber under the temperature management conditions within the limits of 240–280 degrees C, and carrying out a temperature up to 300–1300 degrees C in nitrogen–gas–atmosphere mind subsequently, it heated and calcinated by the draw ratio 1.00, and the carbon fiber was obtained. Furthermore, electrolysis processing of this carbon fiber was carried out in the sulfuric–acid water solution with a concentration of 0.1 mols [1.], and alcoholic meltable nylon (Amilan CM 4000, a trademark, Toray Industries, Inc. make) was made to give as a sizing agent further. After sizing agent grant let the carbon fiber bundle pass in 1% methanol solution of CM4000, it was performed by drying and removing a methanol. Coating weight was 1.2%. Thus, strand on-the-strength 5000MPa, elastic-modulus 240GPa, and the fiber cross-section diameter of the obtained carbon fiber were 7 micrometers, eyes 1.6 g/m of a carbon fiber, and specific gravity 1.80.

[0100] On the roll heated by 130 degrees C, a terpene phenol polymer (the addition product of a monocycle type monoterpenoid phenol and a phenol, YP902, a product name, the Yasuhara Chemical make, weight average molecular weight 460) is continuously given to a carbon fiber, cover printing was added in the ambient atmosphere heated at 180 more degrees C, and the polymer was infiltrated into the carbon fiber bundle. The amount of the polymer to the whole complex which consists of a carbon fiber and a polymer was 15 % of the weight.

[0101] The polylactic acid (Lacty #9000, a trademark, Shimadzu Make) which carried out melting of this continuous complex at 230 degrees C into the die from through and an extruder into the coating die for wire coverings installed at the tip of a single screw extruder with a diameter of 40mm was made to breathe out, and polylactic acid has been continuously arranged so that the perimeter of complex may be covered. This was cut into die-length length of 7mm by the strand cutter after cooling to near the ordinary temperature, and the continuous glass fiber pellet was produced. The molding material manufacture so far was made according to the continuous process, and the taking over rate of a carbon fiber bundle was a part for 30m/. The configuration weight ratio of a continuous glass fiber pellet was carbon fiber:terpene phenol polymer:polylactic acid =35:6:59.

[0102] The dryblend of the obtained continuous glass fiber pellet and the polylactic acid pellet was carried out so that the weight fraction of the carbon fiber in mold goods might become 30 %

of the weight, and injection molding of each trial given in (a) – (j) term was presented with them. A test result is collectively shown in Table 1.

[0103] The acrylic fiber of staple fiber denier 0.8d and 24000 filament numbers was obtained by the wet spinning approach using the copolymer which consists of [example 2] acrylonitrile 99.4 mol % and 0.6 mol % of methacrylic acids. Having heated the acquired fiber bundle by the draw ratio 1.05 in air, having converted it into fire resistance-ized fiber under the temperature management conditions within the limits of 240–280 degrees C, and carrying out a temperature up to 300–1800 degrees C in nitrogen–gas–atmosphere mind subsequently, it heated and calcinated by the draw ratio 1.03, and the carbon fiber was obtained. Furthermore, electrolysis processing of this carbon fiber was carried out in the sulfuric–acid water solution with a concentration of 0.1 mols [/l.], and the sizing agent was further given by the same approach as an example 1. Thus, strand on-the-strength 5500MPa, elastic-modulus 300GPa, and the fiber cross-section diameter of the obtained carbon fiber were about 5.6 micrometers, eyes 1.00 g/m of a carbon fiber, and specific gravity 1.74.

[0104] A continuous glass fiber pellet is obtained by the same approach as an example 1, and the evaluated result which carried out injection molding still like the example 1 is shown in Table 1.

[0105] It calcinated heating the burning temperature in the inside of nitrogen–gas–atmosphere mind by the draw ratio 1.05 at 300–2200 degrees C in the [example 3] example 2, and the carbon fiber was obtained. It sizing–agent–gave with electrolysis processing by the still more nearly same approach as an example 2. Thus, strand on-the-strength 4300MPa, elastic-modulus 360GPa, and the fiber cross-section diameter of the obtained carbon fiber were 5.2 micrometers, eyes 0.93 g/m of a carbon fiber, and specific gravity 1.76.

[0106] A continuous glass fiber pellet is obtained by the same approach as an example 1, and the evaluated result which carried out injection molding still like the example is shown in Table 1.

[0107] The acrylic fiber of staple fiber denier 1d and 24000 filament numbers was obtained by the wet spinning approach using the copolymer which consists of [example 1 of comparison] acrylonitrile 99.4 mol %, and 0.6 mol % of methacrylic acids. Having heated the acquired fiber bundle by the draw ratio 1.05 in air, having converted it into fire resistance-ized fiber under the temperature management conditions within the limits of 240–280 degrees C, and carrying out a temperature up to 300–900 degrees C in nitrogen–gas–atmosphere mind subsequently, it heated and calcinated by the draw ratio 1.03, and the carbon fiber was obtained. Furthermore, electrolysis processing of this carbon fiber was carried out in the sulfuric–acid water solution with a concentration of 0.1 mols [/l.], and the sizing agent was further given by the same approach as an example 1. Thus, strand on-the-strength 1500MPa, elastic-modulus 110GPa, and the fiber cross-section diameter of the obtained carbon fiber were about 7 micrometers, eyes 1.7 g/m of a carbon fiber, and specific gravity 1.70.

[0108] A continuous glass fiber pellet is obtained by the same approach as an example 1, and the evaluated result which carried out injection molding still like the example 1 is shown in Table 1.

[0109] The acrylic fiber of staple fiber denier 0.8d and 24000 filament numbers was obtained by the wet spinning approach using the copolymer which consists of [example 2 of comparison] acrylonitrile 99.4 mol %, and 0.6 mol % of methacrylic acids. Having heated the acquired fiber bundle by the draw ratio 1.05 in air, having converted it into fire resistance-ized fiber under 240–280-degree C temperature management conditions, and carrying out a temperature up to 300–2400 degrees C in nitrogen–gas–atmosphere mind subsequently, it heated and calcinated by the draw ratio 1.03, and the carbon fiber was obtained. Furthermore, electrolysis processing of this carbon fiber was carried out in the sulfuric–acid water solution with a concentration of 0.1 mols [/l.], and the sizing agent was further given by the same approach as an example 1. Thus, strand on-the-strength 4000MPa, elastic-modulus 470GPa, and the fiber cross-section diameter of the obtained carbon fiber were about 5.2 micrometers, eyes 1.0 g/m of a carbon fiber, and specific gravity 1.80.

[0110] A continuous glass fiber pellet is obtained by the same approach as an example 1, and the evaluated result which carried out injection molding still like the example 1 is shown in Table 1.

[0111] When examples 1–3 used the carbon fiber of the range where crystal size and the Raman intensity ratio are the optimal, conductivity was able to obtain the good and high mold goods of

kinetic property. On the other hand, in the examples 1 and 2 of a comparison, it is inferior and mold goods could not be carried out to conductivity and kinetic property.

[0112]

[Effect of the Invention] according to this invention, an environmental load is small, even if it has biodegradability and is discarded -- in addition, the carbon-fiber-reinforced-plastics complex and molding material mold goods with which the mold goods which have high conductivity and kinetic property are obtained can be offered. Furthermore, since especially the mold goods of this invention can begin housing of electronic equipment etc., it can be used for them suitable for the broad industrial field which needs said property and they have biodegradability further, there are few problems of the trash after no more use, and its environmental load is small.

[0113] Moreover, carbon fibers can be collected, keeping kinetic property and electrical characteristics high pressing down energy expenditure few removing resin from the mold goods which come to contain a carbon fiber and the resin which has biodegradability, and by removing resin according to biodegradation especially.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-329072

(P2001-329072A)

(43)公開日 平成13年11月27日(2001.11.27)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 08 J 5/04	CFD	C 08 J 5/04	C F D 2 G 0 4 3
5/00		5/00	4 F 0 7 1
11/10	Z A B	11/10	Z A B 4 F 0 7 2
C 08 K 7/06		C 08 K 7/06	4 F 3 0 1
C 08 L 101/16	Z B P	C 08 L 101/16	Z B P 4 J 0 0 2
審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-151333(P2000-151333)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(22)出願日 平成12年5月23日(2000.5.23)

(72)発明者 澤岡竜治

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東
レ株式会社愛媛工場内

(72)発明者 尾原春夫

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東
レ株式会社愛媛工場内

(72)発明者 和田原英輔

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東
レ株式会社愛媛工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭素繊維強化樹脂複合体および成形品、ならびに炭素繊維の回収方法

(57)【要約】

【課題】生分解性を有し廃棄物の問題を生じることが少
なく、さらに高い導電性、薄肉成形性(成形時の流動性
など)および力学的特性を兼ね備えた成形品が得られる
炭素繊維強化樹脂複合体および成形材料、およびその成
形品、ならびに炭素繊維の回収方法を提供する。

【解決手段】結晶サイズが1.4~4.5nmの範囲内である
炭素繊維と、生分解性を有する樹脂を含んでなること
を特徴とする炭素繊維強化樹脂複合体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】結晶サイズが1.4～4.5nmの範囲内である炭素繊維と、生分解性を有する樹脂を含んでなることを特徴とする炭素繊維強化樹脂複合体。

【請求項2】炭素繊維が、次の特性(A)および/または特性(B)を満たすものである請求項1に記載の炭素繊維強化樹脂複合体。

(A)：ラマン散乱強度比Rs1が0.6～0.93の範囲であること。

(B)：ラマン散乱強度比Rs2が0.03～0.72の範囲であること。

(ここで、Rs1=I1/I3、Rs2=I2/I3とする。ただし、I1はラマンシフト1360cm⁻¹付近に現れる炭素繊維表面のラマン散乱強度の極大値、I2はラマンシフト1480cm⁻¹付近に現れる炭素繊維表面のラマン散乱強度の極小値、I3はラマンシフト1580cm⁻¹付近に現れる炭素繊維表面のラマン散乱強度の極大値を表す。)

【請求項3】生分解性を有する樹脂が、熱可塑性樹脂である請求項1または2に記載の炭素繊維強化樹脂複合体。

【請求項4】請求項1～3のいずれかに記載の炭素繊維強化樹脂複合体を成形してなる成形品。

【請求項5】炭素繊維と生分解性を有する樹脂を含んでなる炭素繊維強化樹脂複合体またはその成形品から樹脂を熱的処理、化学的処理及び/又は生分解的処理により除去することによる炭素繊維の回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭素繊維強化樹脂複合体（組成物、成形材料等）や、成形品に関する。さらに詳しくは、力学的特性および導電性に優れ、成形が容易で、使用後は自然環境下で分解し環境への負荷が少ない炭素繊維強化樹脂組成物および成形材料等の複合体、これらを成形してなる電子機器用筐体などの成形品に関する。また、本発明は、炭素繊維の力学的特性や電気的特性を高く保ったまま炭素繊維を回収する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】炭素繊維を強化繊維とする繊維強化複合材料は、剛性や耐衝撃性など力学的特性に優れ、宇宙・航空分野、自動車工業分野、エネルギー分野、スポーツ用品分野、レジャー用品分野などの各種の産業分野に幅広く使用されている。また、炭素繊維は基質が導電性であることから、電磁波シールド性や制電性が要求されるICトレーやパソコンなどの電子機器用筐体などにおいても幅広く使用されている。

【0003】繊維強化複合材料のマトリックス樹脂に使用されている樹脂には、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂がある。特に、熱可塑性樹脂を用いた繊維強化複合材料

は、溶融成形による製品のリサイクルが可能なため注目を集めている。しかし、製品が廃棄された場合、樹脂は一般に自然環境下での分解速度が極端に遅いため、埋没処理をしても半永久的に地中に残留する問題が生じる。

【0004】このような問題に対し、近年、生分解性を有する樹脂がいくつか開発され、注目を集めている。これらの樹脂は、動物の体内では数ヶ月から1年以内に100%生分解し、また、土壤や海水中に置かれた場合、湿った環境下では数週間で分解を始め、約1年から数年で消滅し、さらに、分解生成物は人体に無害な二酸化炭素と水になるという特性を有する。例えば、でんぶんとポリビニルアルコールを含む樹脂組成物、でんぶんとポリカプロラクトンを含む樹脂組成物、セルロースアセテート、1,4-ブタジオールとコハク酸との脱水縮合物、ポリカプロラクトン、ヒドロキシ吉草酸とヒドロキシ酪酸との共重合体、ポリ乳酸等がその例である。

【0005】このような生分解性を有する樹脂をマトリックス樹脂として用いることにより、廃棄物の問題は解決できると考えられるが、炭素繊維を強化繊維とする複合材料の場合、強度、剛性、耐衝撃性、疲労特性などの力学特性や、電磁波シールド性、導電性、制電性などの電気的特性等の要求特性が非常に高いレベルにあることが多い。しかし、このような生分解性を有する樹脂をマトリックス樹脂に用いた場合は、高い力学的特性や電気的特性を実現することが難しく、実用性に乏しいのが現状である。

【0006】また、熱可塑性樹脂を用いた成形品は、再度の溶融成形が可能であり、リサイクルの面で優れる。しかし、射出成形などによる成形を再度行うと、炭素繊維が短く切断されてしまうため、最初の成形品と同等の力学的特性、電気的特性を保つことは難しく、用途が限定される。また、成形品から樹脂を除去して炭素繊維のみを抽出して回収、再利用する方法も検討されている。具体的には、樹脂を高温で分解して除去する方法や、酸、アルカリ、有機溶媒などに樹脂を溶解あるいは分解して除去する方法などがある。しかし、樹脂を高温で分解する方法は、高温が必要なためにエネルギーの消費が多くたり、炭素繊維が高温に長時間さらされたために炭素繊維の力学的特性、電気的特性が低下する可能性がある。また、酸、アルカリ、有機溶媒などを用いる方法は、廃液の処理などの問題が残る。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、生分解性を有し環境負荷が小さいとともに、優れた力学的特性、優れた導電性を実現する炭素繊維強化樹脂複合体（組成物、成形材料等）、および成形品を得ることを課題とする。また、エネルギーの消費を少なく押さえつつ、炭素繊維の力学的特性、電気的特性を高く保ったまま成形品から炭素繊維を回収することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは銳意検討の結果、特定の結晶サイズを有する炭素繊維と生分解性を有する樹脂とを組み合わせることにより、生分解性を有し環境負荷が少なく、かつ優れた力学的特性と優れた電気的特性を有する成形品が得られる炭素繊維強化樹脂複合体（組成物および成形材料等）を提供できること、また、生分解樹脂を用いた成形品から、エネルギーの消費を少なく押さえつつ、炭素繊維の力学的特性、電気的特性を高く保ったまま炭素繊維を回収する方法を提供できることを見出し、本発明を完成した。

【0009】上記課題を解決するため、本発明の炭素繊維強化樹脂複合体は次の構成を有する。すなわち、結晶サイズが1.4～4.5nmの範囲内である炭素繊維と、生分解性を有する樹脂を含んでなることを特徴とする炭素繊維強化樹脂複合体。

【0010】又は、炭素繊維と生分解性を有する樹脂を含んでなる炭素繊維強化樹脂複合体またはその成形品から樹脂を除去することによる炭素繊維の回収方法である。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形態を説明する。

【0012】本発明で用いる炭素繊維は、で結晶サイズが1.4～4.5nmの範囲内である。結晶サイズが1.4nmより小さく、炭素繊維の導電性が低下する結果、成形品の電磁波シールド性や導電性が低いものになる。また、結晶構造が十分に発達しない状態となることから、引張、曲げ強度など、炭素繊維に本来期待されている力学特性が低下する。一方、4.5nmを越えると、炭素繊維の弾性率が高くなり、引張、曲げなどの応力により破壊にいたるまでのひずみ量が小さくなるため、例えば射出成形の際などにスクリュー等で混練したときに、炭素繊維が切断されやすくなる結果、成形品中の繊維長が短くなり、電磁波シールド性や制電性が低くなる。より好ましい炭素繊維の結晶サイズは1.5～3.5nm、さらに好ましくは1.7～2.5nmである。尚、結晶サイズの測定方法としては、広角X線回折法が好適であり、より詳細な測定方法は後述するが、何らこれらに限定されるものではない。

【0013】また、炭素繊維は、繊維断面の直径の平均（平均繊維径）が3～15μmの範囲内であることが好ましい。平均繊維径が3μm未満では、炭素繊維束中への樹脂の含浸が困難となり、成形品中の炭素繊維の分散性に劣るなどの問題を生じる。一方、平均繊維径が20μmを超えると、力学的特性に優れる炭素繊維を得ることが困難になり、所望の補強効果が得られにくい。より好ましくは5～11μmであり、さらに好ましくは6～9μmである。

【0014】また、本発明で使用する炭素繊維として

は、次の特性（A）および／または特性（B）を満たすものがさらに好ましい。

【0015】（A）：ラマン散乱強度比Rs1が0.6～0.93の範囲であること。

（B）：ラマン散乱強度比Rs2が0.03～0.72の範囲であること。

ここで、Rs1=I1/I3、Rs2=I2/I3である。

【0016】ただし、I1：ラマンシフト1360cm⁻¹付近に現れる炭素繊維表面のラマン散乱強度の極大値、

I2：ラマンシフト1480cm⁻¹付近に現れる炭素繊維表面のラマン散乱強度の極小値、

I3：ラマンシフト1580cm⁻¹付近に現れる炭素繊維表面のラマン散乱強度の極大値である。

【0017】なお、前記I1、I2、I3は、ベースライン補正後のラマン散乱強度についてのものである。上記ベースライン補正とは、600cm⁻¹～2200cm⁻¹のラマンシフト範囲において、ラマンスペクトルのベースラインを直線近似し、その近似直線からの距離をラマン散乱強度とし、測定時のベースラインの傾きを補正する操作のことをいう。又、前記ラマン散乱強度の極値の波数(cm⁻¹)は炭素繊維表面の黒鉛の微細構造の差などにより±20cm⁻¹程度変動があるので「付近」なる表現を用いた。

【0018】このような特性を有する炭素繊維を用いた場合、特異的に高い導電性、薄肉成形性（特に成形時の流動性）、および外観品位を兼ね備えた炭素繊維強化樹脂複合体を提供することができる。すなわち、特定のラマンスペクトルを有する炭素繊維が、上記の高導電性、薄肉成形性、および外観品位を同時に満足するという優れた効果を有する。前記ラマンスペクトルによる選定は、炭素繊維の様々な特性を各々測定することなく、簡便に、かつ、正確に選定することができることから、工業的見地からも非常に有意義である。

【0019】かかる炭素繊維としては、その一つの選択要件は、Rs1(I1/I3)が、0.6～0.93である。Rs1が0.6未満である炭素繊維は、炭素繊維自体の導電性は高いが、射出成形での混練によって炭素繊維が切断されやすいことがあり、成形品の導電性や力学特性が低下する場合がある。好ましくは0.66～0.9、さらに好ましくは0.67～0.85の範囲にあるものを使用するのがよい。すなわち、このRs1が、0.6～0.93の範囲外の炭素繊維を用いた場合には、導電性が悪くなり、成形品の力学的特性も劣るものとなる。

【0020】また、かかる炭素繊維としての別の選択方法の一つは、ラマンシフト1480cm⁻¹付近に現れるラマン散乱強度の極小値I2と、ラマンシフト1580cm⁻¹付近に現れるラマン散乱強度の極大値I3とのラマン散乱強度比Rs2(I2/I3)が、0.03～0.

72、望ましくは0.05~0.7、更に望ましくは0.07~0.68の範囲にある炭素繊維を選択して使用するのがよい。

【0021】かかる炭素繊維、つまりRs2が、0.03~0.72の範囲にある炭素繊維と、その範囲外の炭素繊維との効果的な違いは、前記方法で選択したものと同様であり、Rs2が0.03以下の場合は、炭素繊維自体の導電性は高いが射出成形での混練によって、炭素繊維が切断されやすく、従って成形品の導電性や力学特性が低下し好ましくない。また、0.72以上では炭素繊維自体の導電性が悪く、また、炭素繊維の力学特性も劣るため、成形品の剛性が低くなり、導電性と薄肉成形性を兼ね備えた炭素繊維強化樹脂複合体を得ることが困難になる。本発明において、さらに好ましい構成要素の炭素繊維として、特性(C)および/または(D)を満たすものがあげられる。

(C)：炭素繊維表面と内層のラマン散乱強度比の比Rs1/Ri1が0.7~1.3の範囲である。

(D)：炭素繊維表面と内層のラマン散乱強度比の比Rs2/Ri2が0.7~1.3の範囲である。

【0022】ここで、Ri1=I4/I6、Ri2=I5/I6である。

【0023】ただし、I4：ラマンシフト1360cm⁻¹付近に現れる炭素繊維表面から2μmの深さの位置のラマン散乱強度の極大値、

I5：ラマンシフト1480cm⁻¹付近に現れる炭素繊維表面から2μmの深さの位置のラマン散乱強度の極大値、

I6：ラマンシフト1580cm⁻¹付近に現れる炭素繊維表面から2μmの深さの位置のラマン散乱強度の極大値である。

【0024】なお、前記I4、I5、I6は、ベースライン補正後のラマン散乱強度についてのものである。上記ベースライン補正とは、600cm⁻¹~2200cm⁻¹のラマンシフト範囲において、ラマンスペクトルのベースラインを直線近似し、その近似直線からの距離をラマン散乱強度とし、測定時のベースラインの傾きを補正する操作のことをいう。

【0025】また、電流は炭素繊維表面を選択的に流れる傾向にあることから、できるだけ炭素繊維表面の電気抵抗は低いことが好ましい。さらに、炭素繊維と炭素繊維が接触したときに、その接触抵抗が低いことが成形品の導電性向上に必要である。接触抵抗は、炭素繊維表面の導電性や凹凸、断面形状、サイジング剤等の表面状態で大きく変化し、これが成形品の導電性の程度を左右する場合が多い。一方、炭素繊維は、焼成終了時においては、炭素繊維表面に近くなるほど黒鉛化の結晶性が高く、遠くなるほど結晶性が低くなる傾向がある。これは焼成工程において、繊維表面から繊維内部への熱伝導が遅れるためとか、繊維内部で発生する分解ガスの拡散に

よる影響を受けるためにこのような傾向になると推測している。ところが、炭素繊維の製造工程では、焼成工程の後に、酸またはアルカリ電解質水溶液中で電解表面処理を、さらにはサイジング剤処理が通常行われている。これは、コンポジットの力学的特性を改善するために行われる処理であるが、処理後の表面の結晶性は低下している場合が多く、このように結晶性が低くなることは、導電性低下をもたらすものであり好ましくない。本発明は表面処理などによる結晶性低下の程度を炭素繊維表面と内部をラマン散乱強度比で比較し、上述の数値を満足するものを採用することにより、良好な導電性を安定して得ることができることを見いたしたものである。すなわちRs1/Ri1および/またはRs2/Ri2が0.7~1.3の範囲であることが好ましいが、より好ましくは0.8~1.2の範囲、さらに好ましくは0.9~1.1の範囲にある炭素繊維である。すなわち、Rs1/Ri1および/またはRs2/Ri2が、0.7~1.3の範囲外の炭素繊維を用いた場合には、導電性低下の原因になることがあるため好ましくない。0.7未満の炭素繊維は、元々の炭素繊維の基質が2層構造に近いものであることから、成形工程での混練等によって炭素繊維が切断されやすく成形品の導電性や力学特性が低くなり得るため好ましくない。繊維表面から2μmの深さの内層の黒鉛構造は表面処理などによって実質的に変化しないため、炭素繊維内層の黒鉛構造を記述するのに好適であり、これが深さ2μmのラマンスペクトルを選択した理由である。

【0026】上記特性のすべてを満たす特定の炭素繊維は、さらに優れた高導電性と高薄肉成形性を兼ね備えた炭素繊維強化樹脂複合体を確実に提供することができるものであるため一層好ましい。結晶サイズと表面のラマン強度さらには炭素繊維内層のラマン散乱強度で選択した炭素繊維を用いた場合は、確実に本発明の課題を満足する炭素繊維強化樹脂複合体を提供することができる利点がある。

【0027】本発明の炭素繊維はアクリル系繊維、ピッチ、レーヨン等を原料とすることができるが、特にアクリロニトリルを主成分としたアクリル系繊維から製造された炭素繊維が工業的な生産性に優れ、かつ力学特性にも優れており好ましい。アクリル系繊維としては耐炎化反応を促進するモノマー成分を共重合したものが好ましく、このような成分としてイタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸およびそれらのメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、あるいはアリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、およびそれらのアルカリ金属塩等を上げることができるがこの限りではない。紡糸方法は湿式紡糸法や乾湿式紡糸法を適用することができるが特に限定されるものではない。

【0028】アクリル系炭素繊維は、アクリロニトリル

を主成分として重合し、それを紡糸して得たアクリル系纖維を200~400°Cの空気雰囲気中で加熱して耐炎化纖維に転換する耐炎化工程と、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性雰囲気中でさらに高温で加熱して炭化する炭化工程を経ることで得られる（耐炎化工程と炭化工程をあわせて焼成工程と呼ぶ）。アクリル系纖維の紡糸には、湿式紡糸、乾湿式紡糸、乾式紡糸、溶融紡糸などの方法が用いられる。本発明で使用する炭素纖維は、アクリル系纖維を耐炎化し、次いで炭化する温度としては1000°C~2300°Cを採用することが好ましい。好ましくは1200~1900°Cである。1000°Cより低い温度では、目的とする結晶サイズが小さく、炭素纖維自体の導電性が低下することがあり、しかも力学特性が低くなることがある。2300°Cより高い温度では、結晶サイズが大きくなり、炭素纖維自体の導電性は良好であるが、炭素纖維がもろくなり射出成形の混練時の剪断力で細かく切れて成形品の導電性が低下することがあるためである。

【0029】また、本発明で用いる炭素纖維は、ストランド引張弾性率が200~450GPaであることが好ましい。ストランド引張弾性率が200GPaより低い場合は、得られる成形品の力学的特性（特に衝撃強度）が不足することがあり、450GPaより高い場合は、例えば射出成形などの際にスクリュー等で混練したときに炭素纖維が切断されたり、樹脂複合体、およびその成形品の導電性を安定して制御することが困難になったり成形品の力学的特性が低下し目標の力学的特性を達成することが困難になることがある。好ましくは220GPa以上350GPa以下である。

【0030】また、本発明で用いられる炭素纖維は、炭素纖維強化樹脂複合体中に10~60重量%の範囲で含まれていることが好ましい（より好ましくは10~40重量%、更に好ましくは15~35重量%、最も好ましくは18~33重量%）。10重量%より低いと樹脂複合体、およびその成形品の強度、剛性、導電性、特に電磁シールド性が低下することがあり、また60重量%を越えると、成形時の流動性が低下し、例えば射出成形時に金型キャビティに樹脂複合体が完全に充填できないことがあるためである。

【0031】高い力学的特性を付与するためには、好ましくは引張破断伸度が1.5%以上、より好ましくは引張破断伸度が1.7%以上、更に好ましくは引張破断伸度が1.9%以上の炭素纖維を用いるのがよい。本発明で使用する炭素纖維の引張破断伸度に上限はないが、一般的には5%未満であることが好ましい。

【0032】炭素纖維の表面処理方法には、電解処理、薬液処理、プラズマ処理など、各種の方法があるが、電解処理が好ましい。電解処理に用いられる電解液としては、硫酸、硝酸、塩酸等の無機酸や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウムなどの無機水酸化

物、アンモニア、または、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等の無機塩類、酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム等の有機塩類の水溶液、さらにこれらのカリウム塩、バリウム塩あるいは他の金属塩、およびアンモニウム塩、またはヒドラジンやヒドラジンの塩化物、臭化物、硫酸塩などの水溶液が挙げられる。この中でも電解液として無機酸が好ましく、硫酸、硝酸が好ましく使用される。

【0033】炭素纖維のサイジング剤としては特に制限がなく、通常炭素纖維に用いられているものが好ましく、マトリックス樹脂に用いるのと同種あるいはマトリックス樹脂と相溶性を有する生分解性を有する樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂等が好ましい。

【0034】本発明の炭素纖維強化樹脂複合体においてマトリックス樹脂として用いるのは、生分解性を有する樹脂である。生分解性を有する樹脂には、例えば、でんぶんとポリビニルアルコールを含む樹脂組成物、でんぶんとポリカプロラクトンを含む樹脂組成物、セルロースアセテート、1,4-ブタジオールとコハク酸との脱水縮合物、ポリカプロラクトン、ヒドロキシ吉草酸とヒドロキシ酪酸との共重合体、ポリ乳酸等が挙げられる。このような生分解性を有する樹脂には、市販品も使用できる。例えば、1,4-ブタジオールとコハク酸との脱水縮合物の例としては、ビオノーレ（登録商標、昭和高分子（株）製）など、ポリカプロラクトンの例としては、プラクセル（登録商標、ダイセル化学工業（株）製）、トーン（登録商標、ユニオンカーバイド製）など、ポリ乳酸の例としては、エコブレイ（登録商標、カーギル製）、ラクティ（登録商標、（株）島津製作所製）、レイシア（登録商標、三井化学（株）製）などが挙げられる。

【0035】生分解性を有する樹脂には、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂があるが、短い成形サイクルで成形が可能な点から、熱可塑性樹脂が好ましい。

【0036】また、優れた力学的特性を有するために、炭素纖維との接着性にすぐれる生分解性を有する樹脂が必要となるが、この点ではアミド結合あるいはエステル結合を有する樹脂が好ましく、このような樹脂の中ではポリ乳酸がさらに好ましい。

【0037】本発明において用いる「ポリ乳酸」という語の概念には、ポリ乳酸、乳酸-ヒドロキシカルボン酸共重合体等のコポリ乳酸、及び、ポリ乳酸及び乳酸-ヒドロキシカルボン酸共重合体の混合物等のポリマーブレンドやポリマーアロイを包含する。ポリ乳酸の原料としては、乳酸類及びヒドロキシカルボン酸類等が用いられる。乳酸類の具体例としては、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸又はそれらの混合物、又は、乳酸の環状2量体であるラクタイドを挙げることができる。また、乳酸類と併用できるヒドロキシカルボン酸類の具体例として

は、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカルボン酸を挙げることができ、さらに、ヒドロキシカルボン酸の環状エステル中間体、例えば、グリコール酸の2量体であるグリコライドや6-ヒドロキシカプロン酸の環状エステルであるε-カプロラクトンを挙げができる。ここで、コポリ乳酸は、ランダム共重合体であっても、ブロック重合体であっても、両者の混合物であってもよい。これらの態様のポリ乳酸は、単独で用いることもできるし、任意の2種類以上の組合せで用いることもできる。

【0038】ポリ乳酸の重量平均分子量(M_w)や分子量分布は、実質的に、成形加工が可能であれば特に制限されない。本発明で使用するポリ乳酸の分子量は、実質的に充分な機械物性を示すものであれば特に制限されないが、一般的には、重量平均分子量(M_w)として、1万～50万が好ましく、3万～40万がより好ましく、5万～30万がさらに好ましい。一般的には、重量平均分子量(M_w)が1万より小さい場合、機械物性が充分でなかつたり、逆に分子量が50万を超える場合、取扱困難となつたり、不経済となつたりする場合がある。

【0039】本発明では、炭素繊維を充填することによって優れた導電性を付与することができるが、さらに他の導電性フィラー、例えば、カーボンブラック、金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、パラジウム、鉄、ステンレス鋼、酸化錫、酸化インジウム、酸化鉛、炭化ケイ素、炭化ジルコニア、炭化チタンなどを、任意の形態（例えば、粉末、フレーク、顆粒、ビーズ、繊維、ウイスカ等の形状）で、単一または複数種を合わせて用いることも可能である。

【0040】また、生分解性を有する樹脂に、改質剤として、エラストマー、熱可塑性エラストマー、エラストマー粒子、熱可塑性樹脂粒子、無機粒子などを配合することも可能である。エラストマー、熱可塑性エラストマー、エラストマー粒子、熱可塑性樹脂粒子は、成形品の耐衝撃性を向上させる目的で配合される場合が多い。また、無機粒子は、成形品の剛性を向上させる目的で配合される場合が多い。また、生分解性を有する樹脂に、難燃剤、耐候性改良剤、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、結晶核剤、滑剤、離型剤、着色剤、相溶化剤などを配合することも可能である。

【0041】本発明の炭素繊維強化樹脂複合体とは、炭素繊維とマトリクス樹脂よりなるものであり、両者が均一或いはランダムに混合された形態や、マトリクス樹脂中に炭素繊維が実質上一定方向に配向した形態、又は、その配向した炭素繊維近傍に第3の成分が局在して配置された形態などが挙げられるが特に限定されるものではない。尚、1番目の形態は、一般には樹脂組成物と呼称されていることが多く、又、第2、3の形態は成形材料に好適に用いられるものであるが、特に限定されるもの

ではない。

【0042】本発明の成形材料は、加熱成形、圧縮成形、射出成形、ブロー成形、押出成形などの公知の方法で成形品を得るための材料である。成形材料を構成する炭素繊維、生分解性を有する樹脂としては、前記した炭素繊維強化樹脂複合体の詳細な説明において好ましいとしたものを用いるのが良い。成形材料には、本発明の炭素繊維強化樹脂複合体からなる射出成形用ペレット、引き揃えた炭素繊維束、織物、マット、不織布、ニット、組み紐などに生分解性を有する樹脂を含浸あるいは付着させたプリプレグ、生分解性を有する樹脂を紡糸して得られるフィラメントと炭素繊維フィラメントとを混織した混織糸、生分解性を有する樹脂を紡糸して得られる織維束と炭素繊維束とから得られる交織布など、様々な材料が挙げられるが、短いサイクルの成形が可能で大量生産に向く点で射出成形用ペレットが好ましい。

【0043】射出成形用ペレットとしては、炭素繊維と生分解性を有する樹脂および添加剤などを1軸または2軸の押出機で溶融混練して押し出し、さらに必要に応じてカットしたコンパウンドペレットや、炭素繊維束を生分解性を有する樹脂で被覆または含浸させ、成形材料の長手方向はほぼ同一の断面形状で適宜ある長さにカットした長繊維ペレットがある。

【0044】本発明の炭素繊維強化樹脂複合体および成形材料、特に射出成形用ペレットを成形してなる成形品が、優れた導電性と力学的特性（強度、剛性、衝撃強度等）を兼ね備えるためには、成形品中の炭素繊維の長さを長くすることが有効であるが、コンパウンドペレットでは得られない導電性と力学特性を得るために、前述のペレットの中でも長繊維ペレットの形態をとることが望ましい。

【0045】また、長繊維ペレットを構成する炭素繊維の長さは、1～10mmの範囲であることが好ましい（より好ましくは3～10mm、更に好ましくは5～9mm）。1mmより短い場合は成形品中の炭素繊維の長さが短く、導電性、力学的特性が低下することがあり、10mmより長い場合は射出成形するときの流動性が悪く成形品の外観不良や炭素繊維の分散性低下による導電性、力学的特性低下をおこすことがあるためである。

【0046】本発明でいう長繊維ペレットとは、例えば特公昭63-37694号公報に示されるような、繊維がペレットの長手方向にほぼ平行に配列し、ペレット中の繊維の長さがペレット長さとほぼ同一、もしくはそれ以上であるペレットが含まれるものと指す。

【0047】含浸された長繊維ペレットの場合、例えば、（1）樹脂のエマルジョン、サスペンジョン、溶液あるいは溶融物の入った含浸槽中を強化繊維束を通して、樹脂など本発明の各成分を含浸させる方法、（2）樹脂粉末などを振動や気体で分散させた状態のところへ強化繊維束を通して粉末を強化繊維束に浸透させた後に

加熱して、樹脂など本発明の各成分を含浸させる方法、

(3) 溶融樹脂を押し出したクロスヘッドダイを用いて、強化繊維束を引き抜きながら、樹脂など本発明の各成分を含浸させる方法、などの公知の含浸方法を利用することができるが、本発明の成分を均一かつ所望量配合するためには、上記(3)に記載の含浸方法を利用することが好ましい。

【0048】さらに好ましくは、特開平10-138379号公報に示されたような、少なくとも強化繊維束に、生分解性を有する樹脂よりも低粘度の成分を含浸させた複合体からなる芯部と、生分解性を有する樹脂からなる鞘部とからなる芯鞘型の長纖維ペレットである。前記芯鞘型の長纖維ペレットの場合、強化繊維束は、生分解性を有する樹脂中で最も配合量が多い樹脂よりも溶融粘度が低い成分で予め含浸され、炭素繊維と前記溶融粘度が低い成分との複合体を形成した後に、少なくとも生分解性を有する樹脂で被覆されていることが好ましい。

【0049】ここで「前記生分解性を有する樹脂よりも溶融粘度が低い成分」とは、炭素繊維に前記熱可塑性の生分解性を有する樹脂が含浸するのを促進させる成分であり、例えば前記生分解性を有する樹脂よりも低分子量の生分解性を有する樹脂、エポキシ樹脂、アルコール可溶性ポリアミド樹脂、水可溶性ポリアミド樹脂、あるいはフェノール化合物などが挙げられる。

【0050】フェノール化合物は、フェノール性水酸基すなわち芳香族環に結合した水酸基を有する化合物である。1分子中に水酸基を1個有するフェノール化合物としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、ブチルフェノールなどのフェノール類、1-ナフトール、2-ナフトールなどのナフトール類などが挙げられる。フェノール化合物としては1分子中に水酸基を2個以上有するものが好ましい。水酸基を2個有するフェノール化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノールB、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、メチルカテコールなどのフェノール類、ジヒドロキシナフタレンなどのナフトール類などが挙げられる。また、水酸基を2個以上有するフェノール化合物としては、フェノール類および/またはナフトール類とアルデヒド類との縮合物、フェノール類および/またはナフトール類とキシリレンギリコールとの縮合物、フェノール類および/またはナフトール類とイソプロペニルアセトフェノンとの縮合物、トリヒドロキシナフタレン、ピロガロールなどが挙げられる。ここで、アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ベンズアルデヒド、グリオキザール、アジピンアルデヒド、グルタルアルデヒド、セバシンアルデヒド、サリチルアルデヒドなどが用いられる。

【0051】また、フェノール化合物と、二重結合を2個有する脂肪族炭化水素の縮合反応により得られる重合

体なども好ましく用いることができる。フェノール化合物(前駆体a)と、二重結合を2個有する脂肪族炭化水素(前駆体b)の縮合反応は、強酸、もしくはルイス酸の存在下に行うことができる。また、前駆体aと、系内で前駆体bを生成する化合物を同様の条件で反応させて得ることもできる。

【0052】該前駆体aとして、前記したフェノール化合物が用いられるが、複数種の化合物を用いてもよい。特に好ましいフェノール化合物としては、フェノール、クレゾールが挙げられる。

【0053】該前駆体bとしては、環状構造を有していない、もしくは、有していないものとしては、ブタジエン、イソブレン、ペンタジエン、ヘキサジエンなどの例を挙げることができる。環状構造を有するものとしては、単環性の化合物では、シクロヘキサジエン、ビニルシクロヘキセン、シクロヘプタジエン、シクロオクタジエン、C₁₀H₁₆の分子式で表される単環式モノテルペン(ジベンテン、リモネン、テルピノレン、テルピネン、フェランドレン)など、二環性の化合物では、2, 5-ノルボルナジエン、テトラヒドロインデン、C₁₅H₂₄の分子式で表される二環式セスキテルペン(カジネン、セリネン、カリオフィレン)、三環性の化合物としては、ジシクロペンタジエンなどの例を挙げることができ、これらを複数種用いてもよい。該前駆体bとしては、炭素数6~15のものが好ましく、また環状構造を有するものが好ましい。環状構造を有するものは、分子鎖が比較的剛直になり、力学的特性に対して有利に寄与する。特に好ましいものとしては、C₁₀H₁₆の分子式で表される単環式モノテルペン、ジシクロペンタジエンが挙げられる。また、系内で前駆体bを生成する化合物としては、異性化によりジベンテンを生成するピネン、カンフェンなどの例を挙げることができ、これらを複数種用いてもよい。

【0054】本発明の構成要素である前記生分解性を有する樹脂よりも溶融粘度が低い樹脂として、特に優れたものとしては、前駆体aを2分子に対して、前駆体bを1分子付加した、極性の比較的高いものが挙げられる。

【0055】前記生分解性を有する樹脂よりも溶融粘度が低い成分としては、重量平均分子量が200以上1000以下であることが好ましい。分子量が200未満であると、熱安定性に劣るため、成形中に揮発し、成形品中にボイドなどの欠点を発生させることがある。一方、分子量が1000を超えると、薄肉成形性(成形時の流動性)に劣り、本発明の効果を充分に発現できないことがある。

【0056】また、本発明の炭素繊維強化樹脂複合体において、複合体全体を100重量部とした場合の生分解性を有する樹脂の配合量は、複合体の形態により異なるが、好ましくは10~99重量部、より好ましくは20~95重量部、さらに好ましくは30~90重量部であ

る。

【0057】本発明の成形材料の配合形態は特に制限されないが、前記の溶融粘度が低い成分で強化繊維束（炭素繊維）を含浸し、複合体を形成した後、生分解性を有する樹脂で、前記複合体を被覆した長纖維ペレットと、生分解性を有する樹脂と同種類あるいは別の種類の樹脂を含む成形材料、例えば、生分解性を有する樹脂のペレットとを、ドライブレンドしてもよい。この場合、生分解性を有する樹脂の配合量は、ペレット中にすでに含まれる生分解性を有する樹脂の含有量を考慮した上で、最終的に得られる成形品100重量部中、生分解性を有する樹脂が好ましくは10～99重量部、より好ましくは20～95重量部、さらに好ましくは30～90重量部になるようにドライブレンドするのがよい。

【0058】また、前記生分解性樹脂よりも溶融粘度が低い成分の配合量としては、生分解性を有する樹脂100重量部に対して、0.01～20重量部、さらに好ましくは1～10重量部である。かかる成分は、前記したように強化繊維束に含浸し、その後、生分解性を有する樹脂で被覆して長纖維ペレットの形態で用いることも、生分解性を有する樹脂に混練して用いることも、あるいはかかる成分を含まない複合体とドライブレンドして用いることも可能である。前記溶融粘度が低い樹脂の配合量が、該範囲を超えて少なすぎたり、多すぎたりする場合、薄肉成形品における成形性、且つ耐衝撃性、強度などの力学的特性のバランスのとれた材料が得られないことがある。同様に、射出成形用長纖維ペレットに、液晶性樹脂が混合されていても、本発明の一つの効果である薄肉成形性（成形時の流動性）をより高く発現することができる。液晶性樹脂とは、溶融時に異方性を形成しうる樹脂を意味する。液晶性樹脂としては、液晶ポリエスチル、液晶ポリエステルアミド、液晶ポリカーボネート、液晶ポリエステルエラストマー、液晶ポリアミドなどの例が挙げられ、なかでも分子鎖中にエステル結合を有するものが好ましく、特に液晶ポリエスチル、液晶ポリエステルアミドが好ましく、中でも液晶ポリエスチルがさらに好ましい。また、優れた薄肉成形性を実現するためには、液晶性樹脂、液晶性樹脂と生分解性樹脂が実質的に反応しない条件で成形を行うか、反応を防止するために、液晶性樹脂および／または生分解性樹脂の末端基を封止しておくのが好ましい。

【0059】また、長纖維ペレットは、それを構成する炭素繊維のフィラメント数が3,000～800,000本の範囲が好ましい。3,000本未満では生産性が低くコストアップの原因になったり、炭素繊維束を被覆する工程においてその細さから被覆工程において毛羽等による工程トラブルの原因になることがある。800,000本を超えると、ストランドが太くなるので、生分解性を有する樹脂および生分解性樹脂よりも溶融粘度が低い樹脂による含浸をしにくくなつて、成形品の表面性や

力学的特性および導電性が低下することがある。より好ましくは10,000本以上500,000本以下、さらに好ましくは200,000本以下、さらに望ましくは100,000本以下である。

【0060】次に、本発明の成形材料の態様の1つの射出成形用ペレットの特徴である電気抵抗について述べる。射出成形用ペレットにおいては、ペレットの長手方向の電気抵抗値 R_L （特性（E））が、 $1 \times 10^2 \Omega$ 以下であることが好ましい。 R_L が、 $1 \times 10^2 \Omega$ を越える場合には、得られる成形品の力学的特性に劣るだけでなく、導電性にも劣る場合がある。これは、ペレット中ににおける炭素繊維の長さが短い、または炭素繊維が良好に分散していないことを意味し、これを成形してなる成形品も同様に、炭素繊維の長さが更に短い、または炭素繊維が良好に分散していないことに起因する。好ましくは R_L が 15Ω 以下であり、更に好ましくは 3Ω 以下である。とりわけ、 R_L が 2Ω 以下であるのが好ましい。

【0061】ここで、かかるペレットの長手方向とは、ペレットの製造単位が引き取られる、または押し出される方向を指し、特にペレットが柱状の形態を有した場合は、その柱軸方向に相当する。また、かかる製造単位とは、製造工程において引き取られるまたは押し出される形態、例えば、ストランド、ガット、シートなどの1単位を指し、特に成形材料が長纖維ペレットである場合は、1本のストランドに相当する。

【0062】また、射出成形用ペレットにおいては、ペレットの長手方向と直交する平面内における任意方向の電気抵抗値 R_T （特性（F））が、 $1 \times 10^3 \Omega$ 以上であることが好ましい。 R_T が、 $1 \times 10^3 \Omega$ 未満である場合には、炭素繊維強化成形材料の製造単位当たりの生産性に劣るだけでなく、炭素繊維強化成形材料からの導電性繊維の脱落も多い場合がある。これは、ペレットの表面上に、炭素繊維が必要以上に存在していることを意味し、炭素繊維を必要以上に存在させたくない成形材料の表面上に、炭素繊維を必要量を超えて配置することに起因する。好ましくは R_T が $1 \times 10^4 \Omega$ 以上であり、更に好ましくは $1 \times 10^5 \Omega$ 以上である。とりわけ、 R_T が $1 \times 10^6 \Omega$ 以上であるのが好ましい。

【0063】また、射出成形用ペレットは、次の態様、すなわち、少なくとも炭素繊維と生分解性を有する樹脂とからなる射出成形用ペレットにおいて、さらに少なくとも次の特性（G）および／または（H）を満たすことも好ましい。（G）成形材料の長手方向の体積固有電気抵抗値 V_R_L が、 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であること。（H） R_L と R_T との比である R_L/R_T が、 1×10^{-3} 以下であること。

【0064】 V_R_L が、 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ を越える場合には、得られる成形品の力学的特性に劣るだけでなく、導電性にも著しく劣ることがある。これは、射出成形用ペレット中における炭素繊維の長さが短い、または炭素繊維が

良好に分散していないことを意味し、これを成形してなる成形品も同様に、炭素繊維の長さが更に短い、または炭素繊維が良好に分散していないことに起因する。より好ましくは V_{RL} が $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、更に好ましくは $7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。とりわけ、 V_{RL} が $6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるのが好ましい。ここで、ペレットの長手方向の体積電気抵抗値 V_{RL} とは、 RL に成形材料端面の面積を乗じ、ペレットの長手方向の長さで除した値にて代表させたものである。

【0065】また、ペレットの長手方向の電気抵抗値 RL と成形材料の長手方向と直交する平面内における任意方向の電気抵抗値 RT との比である RL/RT が、 1×10^{-3} 以下であることも好ましい。 RL/RT が 1×10^{-3} を越える場合には、得られる成形品の導電性、力学的特性に劣るだけでなく、成形材料からの炭素繊維の脱落も多くなるためことがある。また、特に、射出成形用ペレットが長繊維ペレットの形態を有している場合、 RL/RT が 1×10^{-3} を越える場合は、生産性の面からも好ましくないことがある。これは、成形材料中の炭素繊維の長さ、分散、および配置位置が適当ではないことに起因する。より好ましくは RL/RT が 1×10^{-4} 以下であり、更に好ましくは 1×10^{-5} 以下である。とりわけ、 RL/RT が 1×10^{-6} 以下であるのが好ましい。なお、 RL/RT の算出は、上記 RL を、上記 RT で除したもので代表させた。

【0066】特性 (G) または (H) により、得られる成形品の導電性、力学的特性が優れ、生産性の高い射出成形用ペレットを得ることができる。本発明においては、さらに好ましい成形材料として、上記 (E)、

(F)、(G)、(H) のすべてを満たす成形材料を挙げることができる。該条件すべてを満たす射出成形用ペレットは、さらに優れた力学的特性、導電性を有する成形品が得られ、かつ生産性にさらに優れ、炭素繊維の脱落が少ない射出成形用ペレットを確実に提供することができる。

【0067】さらに射出成形用ペレットおよび成形品においては、炭素繊維の接触抵抗 R_c が $230 \Omega/\text{mm}^2$ 以下であるとさらに好ましい。これは、成形材料において炭素繊維同士が接触することにより導電バスが形成されたとき、当然成形品中の導電バスが多ければ多いほど導電性は良好になることに起因する。しかし、同程度の導電バスが存在しても、炭素繊維の接触抵抗が大きくなれば、その結果、成形品の導電性は低下する。この観点で、炭素繊維束の接触抵抗値は、成形品の導電性を予測するきわめて便利なパラメーターである。接触抵抗を決める要因は、炭素繊維表面の性状にあり、たとえば表面の導電性は高いほど接触抵抗値は低くなる傾向にある。そのほかに表面の被覆物、凹凸、断面形状がこの要因となり得る。本発明は基質として前記の結晶サイズ、ラマン散乱強度比で選定することを提案したが、表面性

状から起因する接触抵抗値を満足する炭素繊維を使用することがさらに好ましい。

【0068】なお、ここでいう接触抵抗 R_c は、炭素繊維束の両端を一定圧で圧着した端子に通電したときの電気抵抗値から求めることができる。測定法の詳細は実施例で記述した。

【0069】本発明の成形品は、本発明の炭素繊維強化樹脂複合体あるいは本発明の成形材料を用いて得られる成形品である。本発明の炭素繊維強化樹脂複合体あるいは本発明の成形材料の態様としては、上述の射出成形用ペレットが好ましく、中でも上述した長繊維ペレットがさらに好ましい。この場合、所望の炭素繊維含有量にするため、生分解性を有する樹脂を射出成形用ペレットとドライブレンドして調整することも好ましい。

【0070】射出成形した成形品は、導電性、力学的特性（特に強度、衝撃強度）を同時に達成するためには、成形品中の炭素繊維の長さを長くすることが有効であることは前述の通りであるが、この場合、特に成形条件および射出成形機、さらに金型の影響を考慮しなければならない。成形条件に関していえば、背圧が低いほど、射出速度が遅いほど、スクリュー回転数が遅いほど、成形品中の炭素繊維の長さが長くなる傾向があり、特に背圧は、計量性が不安定にならない程度に、できるだけ低く設定するのが好ましい。望ましい背圧は $0.1 \sim 1 \text{ MPa}$ である。射出成形機については、ノズル径が太く、ノズルのテーパー角度が小さく、スクリュー溝深さが深く、圧縮比が低いほど成形品中の強化材の長さが長くなる傾向がある。金型については、スプルーリングを大きくするほど、ゲート径を大きくするほど、成形品中の強化材の長さが長くなる傾向がある。

【0071】上述のように、本発明の成形品が、高い導電性、力学的特性を兼ね備えるためには、該成形品中に含まれる強化材である炭素繊維の重量平均繊維長 (1_w) が $0.25 \sim 1 \text{ mm}$ 、好ましくは $0.3 \sim 1 \text{ mm}$ 、更に好ましくは $0.35 \sim 1 \text{ mm}$ であることが好ましい。また、炭素繊維総量の少なくとも 3 重量% の繊維長が $1 \sim 1.5 \text{ mm}$ の範囲であることが好ましい。より好ましくは、炭素繊維総量の少なくとも 5 重量% が $1 \sim 1.0 \text{ mm}$ の範囲であり、一層好ましくは炭素繊維総量の少なくとも 5 重量% が $1 \sim 7 \text{ mm}$ の範囲である。とりわけ好ましくは、炭素繊維総量の少なくとも 8 重量% が $1 \sim 7 \text{ mm}$ の範囲である。

【0072】本発明の成形品は、プレス成形機や射出成形機で成形した成形品、特に射出成形した成形品の体積固有電気抵抗 V_R が $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。これは、長繊維ペレットを射出成形する事により成形品中の炭素繊維の長さを長く維持することができるため、力学的特性の他に、特に、高い導電性を有する成形品を提供するものである。特に、炭素繊維の配合量が 20 重量% 以下のような低い配合率の場合には、通

常のペレットに比べて導電性の発現効果は顕著であり、このような範囲の炭素繊維の配合率で長繊維ペレットを用いることは、高い導電性を達成するためには非常に有効である。もちろん、力学的特性に関しても、同様にその向上効果は絶大である。より望ましい体積固有電気抵抗値は $50 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。特に炭素繊維の配合率が 20 重量%以上において体積固有電気抵抗が $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下となる特徴がある。好ましくは $5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。

【0073】本発明の成形品は、このときの電磁波シールド性として 20 dB 以上であることが好ましくさらに好ましくは 25 dB 以上である。尚、電磁波シールド性はアドバンテスト法に準じて測定し、厚さ 1 mm の平板に 1 GHz の電磁波を照射した時に平板で減衰する減衰量をデシベル（単位 dB ）で表した数値である。

【0074】本発明の成形品は、炭素繊維に起因する高い剛性を備えているため、ASTM D 790 規格（スパン間距離 L / 板厚 $D = 1.6$ ）において、板厚 6 mm での曲げ剛性が $8 \sim 40 \text{ GPa}$ の範囲が望ましく、さらに望ましくは $10 \sim 30 \text{ GPa}$ の範囲、特に望ましくは $15 \sim 25 \text{ GPa}$ の範囲の成形品として用いるのがよい。

【0075】本発明の炭素繊維強化樹脂複合体および成形材料、特に射出成形用ペレットは、薄肉成形性（成形時の流動性）、導電性を兼ね備えているので、従来の成形品より肉厚を薄くすることが可能であり、肉厚が $0.3 \sim 4 \text{ mm}$ の範囲である薄肉成形品として用いるのが最適である。より好ましくは、肉厚 $0.5 \sim 3 \text{ mm}$ 、さらに好ましくは $0.6 \sim 2 \text{ mm}$ の範囲である薄肉成形品として用いるのが、本発明の効果をより発揮できる。とりわけ好ましくは、肉厚 $0.7 \sim 1.6 \text{ mm}$ の範囲である薄肉成形品として用いることである。ここでいう成形品の肉厚とは、成形品のうち、リブ部分やボス部分などの突起物などを除いた平板部分の肉厚を指す。

【0076】本発明における成形品の用途としては、薄肉成形品における、成形性、力学的特性（特に剛性）が求められる電子・電気機器用部材などが挙げられる。本発明の成形品は、高い剛性、軽量化、電磁波シールド性などが達成できるため、携帯用の電子・電気機器のハウジングなどの用途に有効である。より具体的には、大型ディスプレイ、ノート型パソコン、携帯用電話機、PHS、PDA（電子手帳などの携帯情報端末）、ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯用ラジオカセット再生機などのハウジングなどに好んで使用される。これらの成形品は、生分解性を有しているため、廃棄物の問題を生じることが少なく、環境負荷が小さい。

【0077】また、高い導電性を有しているため、炭素繊維の少量添加で帶電／放電防止性を付与することができ、それらの特性が必要とされる部材、例えば I C トレード、シリコンウェーハー運搬用バスケットなどへの適応にも有用である。

【0078】また、成形材料として、プリプレグ、混織糸、交織布などを用いることにより、剛性や耐久性などの優れた力学的特性を有し、かつ生分解性を有するため、用済み後廃棄しても環境への負荷が小さいゴルフシャフト、釣竿、ラケットなどを得ることもできる。

【0079】また、本発明の炭素繊維の回収方法は、炭素繊維と生分解性を有する樹脂を含んでなる炭素繊維強化樹脂複合体（組成物又は成形材料等）または成形品から樹脂を除去することによるものである。樹脂を除去する方法には、高温で樹脂を分解する熱的処理方法、酸、アルカリ、有機溶媒などの化学物質で樹脂を溶解あるいは分解除去する化学的処理方法、樹脂を生分解により除去する生分解的処理方法などがある。勿論、これらの方法を任意に組み合わせても良い。生分解性を有する樹脂は比較的燃焼エネルギーが小さいこと、酸やアルカリ、有機溶媒などで分解、溶解しやすい。このため、熱分解法でもエネルギー消費が少なく、炭素繊維の力学的特性や電気的特性も比較的高く保ったまま炭素繊維を回収できる。また、酸やアルカリなどを用いる方法でも廃液の問題が生じにくい。特に、本発明の炭素繊維強化樹脂複合体成形品からは、力学的特性や電気的特性を高く保ったまま炭素繊維を回収できる。しかし、エネルギー消費、廃液の問題が生じ、炭素繊維の力学的特性や電気的特性をほとんど低下することなしに樹脂を除去するために最も好ましいのは、生分解による方法である。生分解による具体的な樹脂の除去方法は、土壤中に埋没する、水中に浸漬するなどの方法がある。これらの方では数週間後程度から分解を始め、1年～数年で完全に分解される。微生物を繁殖させた土壤中や、微生物を繁殖させた培養液中では樹脂の分解が促進されるために好ましい。

【0080】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。炭素繊維や成形品の評価項目、およびその方法を以下に記す。

【0081】(a) 炭素繊維の結晶サイズ

日本学術振興会第117委員会、炭素、36巻、25頁（1963年刊）に記載された方法を基本とし下記の装置および条件で測定した。

【0082】・試料調整：炭素繊維を長さ 4 cm に切り、 20 mg を秤量し、金型とコロジオン・アルコール溶液で長さ 3 cm 、幅 1 mm 、深さ 1 mm の角柱を作製し測定試料とした。

【0083】・透過法により広角X線回折法で下記の条件で測定した。

・X線発生装置：理学電気社（株）製

X線源：Cu K α (Ni フィルター使用)

出力：40kV 20mA

・ゴニオメータ：理学電気社（株）製

スリット系：2mmφピンホールコリメーター

たてスリット 1°、横スリット 1°

検出器：シンチレーションカウンター

・赤道方向測定：

スキャン方式 (2θ/θ) : ステップ

測定範囲 : 10 ~ 40°

積算時間 : 1秒

・解析方法：透過法により得られた面指数 (002) のピーカの半値幅から Scherrer の式を用いて結晶サイズを求めた。

$$L(hkl) = K\lambda / \beta_0 \cos \theta_B$$

但し、 $L(hkl)$: 微結晶 (hkl) 面に垂直な方向の平均の大きさ；結晶サイズ [nm]

K : 1.0 (形状因子、定数)

λ : X線の波長 [nm]

β_0 : $(\beta_E^2 - \beta_B^2)^{1/2}$ [rad]

β_E : 見かけの半値幅 (測定値) [rad]

β_B : 1.05×10^{-2} [rad]

θ_B : ブラッグ角 [rad]。

【0084】(b) 炭素繊維の平均繊維径

下記式によって算出した。

$$D_f = [(W \times 4) / (N \times \rho_f \times 100 \times 3.14)]$$

$1/2 \times 10000$

測定条件

ストークス線について解析

装置: Ramanor T-64000 (Jobin Yvon社製)

マイクロプローブ Beam Splitter: 右

対物レンズ: $\times 100$

スポット径: 約 $1\mu\text{m}$

光源: Ar+レーザー [5145オングストローム]

分光器 構成: 640mm Triple Monochromator

回折格子: Spectrograph 600gr/mm

分散: Single 21オングストローム/mm

検出器 CCD: Jobin Yvon。

【0087】(c) 体積固有電気抵抗VR

ファンゲートにて射出成形した幅 12.7mm × 長さ 6.5mm × 厚さ 2mm の試験片を、絶乾状態 (水分率 0.1% 以下) で測定に供した。まず、幅 × 厚さ面に導電性ペースト (藤倉化成 (株) 製ドータイト) を塗布し、十分に導電性ペーストを乾燥させてから、その面を電極に圧着し、電極間の電気抵抗値をデジタルマルチメーター (FLUKE 社製) にて測定する。前記電気抵抗値から測定機器、治具等の接触抵抗を減じた値に、導電性ペースト塗布面の面積を乗じ、次いで、その値を試験片長さで除したものを体積固有電気抵抗値とした (単位は $\Omega \cdot \text{cm}^2$)。なお射出成形は、シリンドラム温度 260°C、金型温度 70°C にて行った。

【0088】(d) 電気抵抗値RL

5 つの成形材料について、下記の手順に従い測定した電気抵抗値の平均値にて代表させたものをいう。

(1) まず、成形材料の長手方向の各々の端面を、それぞれサンドペーパー (#400 以下) で平面になるまで

D_f : 平均繊維径 (μm)

W : 1mあたりの繊維束重量 [g]

N : 繊維束中のフィラメント数 [本]

ρ_f : 繊維の比重

また、上記炭素繊維の平均繊維径は下記の方法でも測定した。この方法は成形品中の炭素繊維の断面を観察して求める方法である。・無作為に抽出した 200 本の繊維断面からコンピューターによる画像処理により面積をもとめ、その面積から下記式により直径 [μm] を算出した。

$$D_f = (S \times 4/\pi)^{1/2}$$

D_f : 平均繊維径 [μm]

S : 繊維の平均断面積 [μm^2]。

【0085】(c) ラマン散乱強度比

炭素繊維のラマンスペクトルは、レーザーラマン分光法により測定した。

【0086】ラマンスペクトルの測定は、成形品をエボキシ樹脂中に包埋し、研磨して研磨面に露出する炭素繊維について測定した。また、炭素繊維表面からの深さ方向のラマンスペクトルは、研磨面に露出した炭素繊維の断面にレーザーをスキャンすることにより測定した。

少なくとも 0.2mm 研磨する。

【0089】(2) 次いで、研磨した各々端面に、導電ペースト (日本アチソン (株) 製 Electrode 415) を塗布し、25°C、湿度 50%、約 30 分の条件で乾燥させる。

【0090】(3) 最後に、その端面の 2 点間抵抗値をデジタルマルチテスター ((株) アドバンテスト製 R3581) にて 3 回測定し、その平均値をその導電性繊維強化成形材料の長手方向の電気抵抗値 R_L とする。

【0091】(e) 電気抵抗 R_T

5 つの成形材料について、下記の手順に従い測定した電気抵抗値の平均値にて代表させたものをいう。

【0092】(1) 成形材料の長手方向と直交する平面内における任意方向の各々の端面の 2 点間抵抗値をデジタルマルチテスター ((株) アドバンテスト製 R3581) にて測定する。

【0093】(2) 同様に、異なる位置にて少なくとも 3 回測定し、その平均値をその導電性繊維強化成形材料

の長手方向と垂直方向の電気抵抗値 R_T とする。

(f) 体積固有抵抗値 VR

直方体形状を有している試験片の導電ペーストを塗布された両端部の電気抵抗値から、測定機器、治具などの接触抵抗値を減じた値について、前記試験片の端部面積を乗じ、試験片長さで除すことにより算出する。本発明では、単位は $\Omega \cdot \text{cm}$ を用いた。

【0094】 (g) 炭素繊維の接触抵抗 R_c

任意に選択した炭素繊維束について、下記の手順に従い測定した電気抵抗の平均値から求めた。

(1) 炭素繊維束の長手方向の 2 点間電気抵抗値をデジタルマルチテスター（株）アドバンテスト製 R 358 1) にて測定する。

(2) 2 点間距離を 50, 100, 150 cm に変更した電気抵抗を測定する。

(3) 3 点の電気抵抗をグラフにプロットし 2 点間が 0 cm になる電気抵抗を外挿する。

(4) 0 cm の電気抵抗を炭素繊維束の断面積で除した値を R_c [Ω / mm^2] とした。

【0095】 なお、炭素繊維束を把持する部分は直径 2 0 mm の金属製のチャックで 0.05 MPa のチャック圧で炭素繊維束を把持した。炭素繊維束の形状は市販されているボビンから糸束の厚みや幅が変化しないように

$$(\text{式} 2) \quad l_w = \sum (N_i \times l_i^2) / \sum (N_i \times l_i)$$

炭素繊維の抽出は、成形品を 70% 硝酸に浸漬して 80 °C に加熱し、炭素繊維以外の成分を分解除去することにより行った。

【表 1】

取り出してそのままの状態でチャックに把持した。

【0096】 (h) 曲げ剛性 E

ASTM D 790 規格（スパン間距離 l / 板厚 $D = 16$ ）に準拠した曲げ剛性にて評価した（単位は GPa）。用いた試験片の板厚は 6 mm 厚で、水分率 0.1% 以下で試験に供した。なお射出成形は、シリンダ温度 260 °C、金型温度 70 °C にて行った。

【0097】 (i) ノッチ付きアイソット衝撃

ASTM D 256 規格に準拠したモールドノッチ有り IZOD 衝撃強度にて評価した（単位は J/m）。用いた試験片の板厚は 3 mm 厚で、水分率 0.1% 以下で試験に供した。なお射出成形は、シリンダ温度 260 °C、金型温度 70 °C にて行った。

【0098】 (j) 繊維長 l_w

算出は、成形品から炭素繊維のフィラメントを、任意に少なくとも 400 以上抽出し、その長さを 1 μm 単位まで光学顕微鏡にて測定して、下記の（式 2）を用いて算出した。但し、 l_w は繊維長、 W_i は長さ l_i の炭素繊維の重量、 N_i は長さ l_i の成分 (F) の数とする。

$$(\text{式} 1) \quad l_w = \sum (W_i \times l_i) / \sum W_i$$

(式 1) は一定直径の炭素繊維に対しては、（式 2）の様に表すことができる。

$$(\text{式} 2) \quad l_w = \sum (N_i \times l_i^2) / \sum (N_i \times l_i)$$

【0099】 以下、実施例および比較例について説明する。これらの結果は、表 1 にまとめて示した。

【表 1】

	炭素繊維特性					成形品特性				
	Lo nm	ラマン解析値				R_c Ω / mm^2	l_w mm	VR $\Omega \cdot \text{cm}$	E GPa	ノッチ付 アイソット 衝撃 J/m
		R_{s1}	R_{s2}	R_{s1} / R_{i1}	R_{s2} / R_{i2}					
実施例 1	1.9	0.85	0.64	0.97	1.01	2.5	0.37	0.27	23.0	134
実施例 2	2.4	0.82	0.38	0.92	1.09	0.2	0.31	0.37	25.8	140
実施例 3	4.3	0.61	0.04	0.73	0.43	0.2	0.27	0.68	21.9	109
比較例 1	1.2	1.28	0.98	0.69	0.83	35.0	0.40	1.14	13.7	77
比較例 2	5.0	0.59	0.02	0.53	0.41	0.3	0.11	1.37	18.9	65

【実施例 1】 アクリロニトリル 99.4 モル% とメタクリル酸 0.6 モル% からなる共重合体を用いて、湿式紡糸方法により短纖維デニール 1 d、フィラメント数 24 000 本のアクリル系纖維を得た。得られた纖維束を 240 ~ 280 °C の範囲内の温度管理条件下にて空気中

で、延伸比 1.05 で加熱し、耐炎化纖維に転換し、ついで窒素雰囲気中で 300 ~ 1300 °C と昇温しながら延伸比 1.00 で加熱して焼成し炭素纖維を得た。さらにこの炭素纖維を濃度 0.1 モル/l の硫酸水溶液で電解処理し、さらにアルコール可溶ナイロン（アミラン C

M4000、登録商標、東レ（株）製）をサイジング剤として付与させた。サイジング剤付与はCM4000の1%メタノール溶液中に炭素繊維束を通した後、乾燥してメタノールを除去することにより行った。付着量は1.2%であった。このようにして得られた炭素繊維は、ストランド強度5000MPa、弾性率240GPa、繊維断面直径は7μm、炭素繊維の目付1.6g/m、比重1.80であった。

【0100】130°Cに加熱されたロール上で、テルペンフェノール重合体（単環式モノテルペンフェノールとフェノールの付加物、YP902、製品名、ヤスハラケミカル（株）製、重量平均分子量460）を炭素繊維に連続的に付与し、さらに180°Cに加熱した雰囲気でしきを加えて重合体を炭素繊維束中に含浸させた。炭素繊維と重合体からなる複合体全体に対する重合体の量は、15重量%であった。

【0101】この連続した複合体を、直径40mmの単軸押出機の先端に設置された電線被覆用のコーティングダイ中に通し、押出機からダイ中に230°Cで溶融させたポリ乳酸（ラクティー#9000、登録商標、（株）島津製作所製）を吐出させて、複合体の周囲を被覆するようにポリ乳酸を連続的に配置した。これを常温近くまで冷却後、ストランドカッターにより長さ7mm長にカットし、長繊維ペレットを作製した。ここまで成形材料製造は連続した工程によりなされ、炭素繊維束の引き取り速度は30m/分であった。長繊維ペレットの構成重量比は、炭素繊維：テルペンフェノール重合体：ポリ乳酸=35:6:59であった。

【0102】得られた長繊維ペレットと、ポリ乳酸ペレットを、成形品中の炭素繊維の重量分率が30重量%となるようにドライブレンドし、（a）～（j）項記載の各試験の射出成形に供した。試験結果を表1にまとめて示す。

【0103】【実施例2】アクリロニトリル99.4モル%とメタクリル酸0.6モル%からなる共重合体を用いて、湿式紡糸方法により短繊維デニール0.8d、フィラメント数24000本のアクリル系繊維を得た。得られた繊維束を240～280°Cの範囲内の温度管理条件下にて空気中で、延伸比1.05で加熱し、耐炎化繊維に転換し、ついで窒素雰囲気中で300～1800°Cと昇温しながら延伸比1.03で加熱して焼成し炭素繊維を得た。さらにこの炭素繊維を濃度0.1モル/lの硫酸水溶液で電解処理し、さらにサイジング剤を実施例1と同様な方法で付与した。このようにして得られた炭素繊維は、ストランド強度5500MPa、弾性率300GPa、繊維断面直径は約5.6μm、炭素繊維の目付1.00g/m、比重1.74であった。

【0104】実施例1と同様な方法にて長繊維ペレットを得、さらに実施例1と同様に射出成形して評価した結果を表1に示す。

【0105】【実施例3】実施例2において窒素雰囲気中の焼成温度を300～2200°Cで延伸比1.05で加熱しながら焼成し炭素繊維を得た。さらに実施例2と同様な方法にて電解処理とサイジング剤付与した。このようにして得られた炭素繊維は、ストランド強度4300MPa、弾性率360GPa、繊維断面直径は5.2μm、炭素繊維の目付0.93g/m、比重1.76であった。

【0106】実施例1と同様な方法にて長繊維ペレットを得、さらに実施例1と同様に射出成形して評価した結果を表1に示す。

【0107】【比較例1】アクリロニトリル99.4モル%とメタクリル酸0.6モル%からなる共重合体を用いて、湿式紡糸方法により短繊維デニール1d、フィラメント数24000本のアクリル系繊維を得た。得られた繊維束を240～280°Cの範囲内の温度管理条件下にて空気中で、延伸比1.05で加熱し、耐炎化繊維に転換し、ついで窒素雰囲気中で300～900°Cと昇温しながら延伸比1.03で加熱して焼成し炭素繊維を得た。さらにこの炭素繊維を濃度0.1モル/lの硫酸水溶液で電解処理し、さらにサイジング剤を実施例1と同様な方法で付与した。このようにして得られた炭素繊維は、ストランド強度1500MPa、弾性率110GPa、繊維断面直径は約7μm、炭素繊維の目付1.7g/m、比重1.70であった。

【0108】実施例1と同様な方法にて長繊維ペレットを得、さらに実施例1と同様に射出成形して評価した結果を表1に示す。

【0109】【比較例2】アクリロニトリル99.4モル%とメタクリル酸0.6モル%からなる共重合体を用いて、湿式紡糸方法により短繊維デニール0.8d、フィラメント数24000本のアクリル系繊維を得た。得られた繊維束を240～280°Cの温度管理条件下にて空気中で、延伸比1.05で加熱し、耐炎化繊維に転換し、ついで窒素雰囲気中で300～2400°Cと昇温しながら延伸比1.03で加熱して焼成し炭素繊維を得た。さらにこの炭素繊維を濃度0.1モル/lの硫酸水溶液で電解処理し、さらにサイジング剤を実施例1と同様な方法で付与した。このようにして得られた炭素繊維は、ストランド強度4000MPa、弾性率470GPa、繊維断面直径は約5.2μm、炭素繊維の目付1.0g/m、比重1.80であった。

【0110】実施例1と同様な方法にて長繊維ペレットを得、さらに実施例1と同様に射出成形して評価した結果を表1に示す。

【0111】実施例1～3とも、結晶サイズおよびラマン強度比が最適な範囲の炭素繊維を使用することにより、導電性は良好でかつ力学的特性の高い成形品を得ることができた。これに対して、比較例1、2では導電性、力学的特性に劣る成形品した得られなかった。

【0112】

【発明の効果】本発明によれば、生分解性を有し、廃棄されても環境負荷が小さいことに加えて、高い導電性と力学的特性を有する成形品が得られる炭素繊維強化樹脂複合体および成形材料成形品を提供することができる。さらに、本発明の成形品は、特に電子機器類のハウジングなどを始め、前記特性を必要とする幅広い産業分野に好適に用いることができ、さらに生分解性を有するた

め、用済み後の廃棄物の問題が少なく、環境負荷が小さい。

【0113】また、炭素繊維と生分解性を有する樹脂を含んでなる成形品などから樹脂を除去すること、特に、樹脂を生分解により除去することにより、エネルギー消費を少なく押さえつつ、力学的特性および電気的特性を高く保ったまま、炭素繊維を回収することが出来る。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
// G 01 N 21/65

識別記号

F I
G 01 N 21/65

マーク (参考)

F ターム (参考) 2G043 AA06 BA14 EA03 KA01 KA05
KA09 NA13
4F071 AA03 AA08 AA09 AA29 AA43
AA44 AE17 AF29 AH07 AH12
AH19 BA01 BB05 BC17
4F072 AA02 AA08 AB10 AB17 AB22
AC08 AD01 AD37 AG05 AG13
AH05 AH12 AH20 AH41 AK02
AK16 AL02 AL04 AL12 AL16
4F301 AA22 AA30 CA09 CA12 CA24
CA38
4J002 AB021 AB04W BE02X CF031
CF181 CF19X CF191 DA016
FA046 FD110 GC00 GN00